



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on June 11, 2004.

Alex Martinez

Applicant : Cheol-Soo Jung, et al.
Application No. : 10/754,453
Filed : January 9, 2004
Title : ELECTROLYTE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND
RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME

Grp./Div. : 1745
Examiner : N/A

Docket No. : 51752/DBP/Y35

CLAIM OF PRIORITY CORRECTION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
June 11, 2004

Commissioner:

Please note that the filing date of Korean Priority Application number 2003-0097895 is December 26, 2003 and not December 23, 2004 as listed in the Declaration and Power of Attorney.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0097895
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 12월 26일
Date of Application DEC 26, 2003

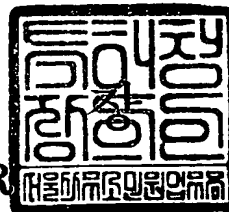
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2004 년 02 월 04 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.12.26
【발명의 명칭】	비수 전해액 및 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	NON AQUEOUS ELECTROLYTE AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대라인】	
【명칭】	유미특허법인
【대라인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정철수
【성명의 영문표기】	JUNG,CHEOL S00
【주민등록번호】	660725-1388219
【우편번호】	447-010
【주소】	경기도 오산시 오산동 920-2 운암주공아파트 210동 1404호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	야마구찌 타끼타로우
【성명의 영문표기】	YAMAGUCHI,TAKITARU
【주소】	카나가와켄 요코하마시 쥬루미-구 수가사와-초 2-7
【국적】	JP
【발명자】	
【성명의 국문표기】	시미즈 류이치
【성명의 영문표기】	SHIMIZU,RYUICHI
【주소】	카나가와켄 요코하마시 쥬루미-구 수가사와초 2-7
【국적】	JP

【우선권 주장】

【출원국명】 JP
 【출원종류】 특허
 【출원번호】 JP-P-2003-00003047
 【출원일자】 2003.01.09
 【증명서류】 미첨부

【우선권 주장】

【출원국명】 JP
 【출원종류】 특허
 【출원번호】 JP-P-2003-00363591
 【출원일자】 2003.10.23
 【증명서류】 미첨부

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	42 면	42,000 원
【우선권주장료】	2 건	43,000 원
【심사청구료】	17 항	653,000 원
【합계】		767,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2.우선권증명서류 및 동 번역문[추후제출]_2통



【요약서】

【요약】

열안정성이 우수하고 리튬 이온 전도성이 우수한 비수 전해액 및 리튬 이차 전지를 제공한다.

직쇄 폴리실록산 사슬 말단에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있는 폴리에테르 변성 실리콘 유, 환상 카보네이트 및 용질을 포함하는 비수 전해액 및 이 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

폴리실록산, 폴리에테르, 실리콘유, 리튬이차전지, 전해액

【명세서】

【발명의 명칭】

비수 전해액 및 리튬 이차 전지{NON AQUEOUS ELECTROLYTE AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 음극에 폴리아크릴레이트 화합물 피막을 형성하는 기구의 설명도.

도 2는 음극에 아지리딘 화합물 피막을 형성하는 기구의 설명도.

도 3은 음극에 폴리아크릴레이트 화합물 및 아지리딘 화합물 피막을 형성하는 기구의 설명도.

도 4는 시험예 1 내지 5의 리튬 이차 전지의 방전 곡선을 나타내는 그래프.

도 5는 시험예 2, 4, 및 6 내지 9의 리튬 이차 전지의 방전 곡선을 나타내는 그래프.

도 6은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 리튬 이차 전지의 방전 전류와 방전 용량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 7은 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 방전 전류와 방전 용량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 8은 실시예 3 내지 4 및 비교예 1, 3의 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 9는 실시예 1, 4 및 비교예 1의 리튬 이차 전지의 방전 전류와 방전 용량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 10은 실시예 1의 비수 전해액을 사용한 경우의 초기 충전시 반응 메커니즘을 설명하는 모식도:

도 11은 실시예 5의 비수 전해액을 사용한 경우의 초기 충전시 반응 메커니즘을 설명하는 모식도.

도 12는 본 발명의 실시예 6 내지 11의 리튬 이차 전지의 방전 전류와 방전 용량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 13은 본 발명의 실시예 6 내지 11의 리튬 이차 전지의 사이클수와 방전 용량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 14는 본 발명의 실시예 6의 리튬 이차 전지의 초충전시에 충전 전압에 대한 쿨롱 효율의 프로파일을 표시한 그래프.

도 15는 본 발명의 실시예 7의 리튬 이차 전지의 초충전시에 충전 전압에 대한 쿨롱 효율의 프로파일을 표시한 그래프.

도 16은 본 발명의 실시예 8의 리튬 이차 전지의 초충전시에 충전 전압에 대한 쿨롱 효율의 프로파일을 표시한 그래프.

도 17은 본 발명의 실시예 9의 리튬 이차 전지의 초충전시에 충전 전압에 대한 쿨롱 효율의 프로파일을 표시한 그래프.

도 18은 본 발명의 실시예 10 및 실시예 11의 리튬 이차 전지의 초충전시에 충전 전압에 대한 쿨롱 효율의 프로파일을 표시한 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<19> [산업상 이용 분야]

<20> 본 발명은 비수 전해액 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열적 안정성이 우수하고 리튬 이온 전도성이 우수한 비수 전해액 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<21> [종래 기술]

<22> 종래 리튬 이차 전지용 비수 전해액으로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 환상 에스테르, 디메틸 카보네이트, 프로피온산 에테르 등의 직쇄상 에스테르와 테트라하이드로퓨란 등의 환상 에테르를 혼합한 혼합물이 사용되고 있다. 그러나 직쇄상 에스테르와 환상 에테르는 인화점이 낮아 이를 수십 부피%의 비율로 포함하는 종래 비수 전해액은 열적 안정성 면에서 문제가 있다. 따라서 최근에는 일본 특허 공개 평 8-78053 호, 평 11-213042 호 및 2000-581123 호에 기재된 것과 같이, 열적 안정성이 우수하면서도 환경 친화성이 우수한 전해액으로 실리콘 오일류를 용매로 사용한 전해액에 제안되고 있다.

<23> 그러나 상기 문헌에 기재된 실리콘 오일류는 열적 안정성은 우수하나, 리튬 이차 전지의 전해액으로 사용하는 경우에 이온 전도성이 충분하지 않은 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<24> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적 안정성이 우수하고, 또한 리튬 이온 전도성이 우수한 비수 전해액 및 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

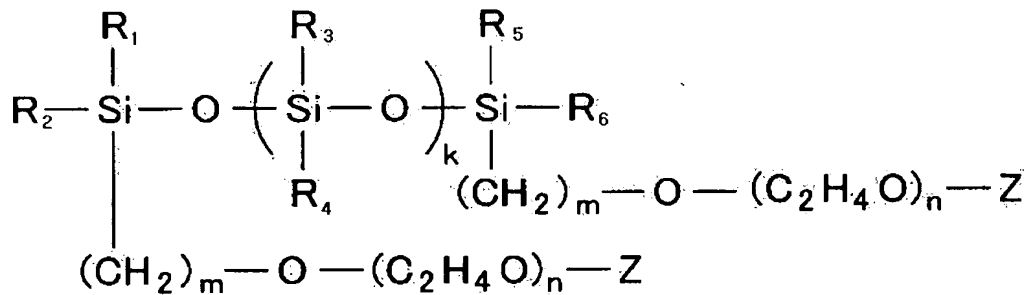
【발명의 구성 및 작용】

<25> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이하의 구성을 채용한다.

<26> 본 발명의 비수 전해액은 직쇄 폴리실록산 사슬 말단에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있는 하기 화학식 1(예를 들면 실시예에서 오일 1) 또는 하기 화학식 2(예를 들면 실시예에서 오일 2)로 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유, 환상 카보네이트와 용질을 포함하는 것을 특징으로 한다(예를 들면, 실시예에서 시험예 1 내지 4 및 7 내지 9와 실시예 1 내지 4의 비수 전해액).

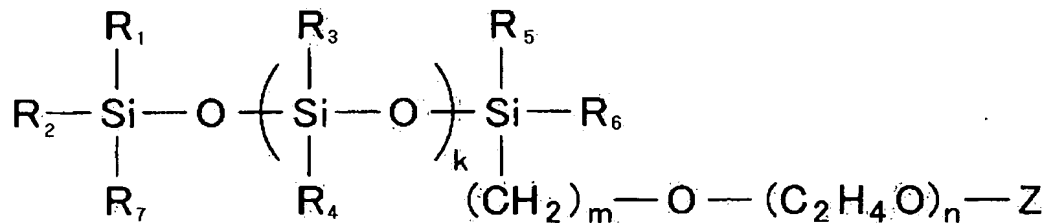
<27> [화학식 1]

<28>



<29> [화학식 2]

<30>

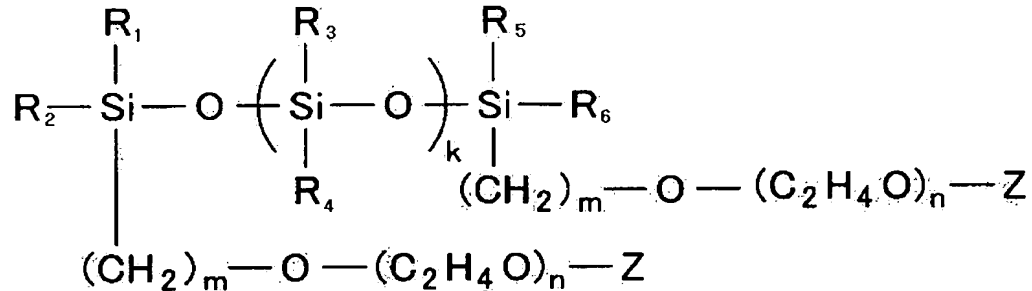


<31> (상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, k는 0 내지 10의 범위이고, m은 2 내지 4 범위의 자연수이고, n은 1 내지 4 범위의 자연수이고, R₁ 내지 R₇은 각각 수소 또는 C₁ 내지 C₅의 알킬기이고, 바람직하게는 CH₃ 또는 C₂H₅이고, Z는 CH₃ 또는 C₂H₅임).

- <32> 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 폴리에테르 변성 실리콘 유를 포함하면, 열적 안정성이 우수하고 또한 리튬 이온의 이온 전도성이 높은 비수 전해액을 제공할 수 있다.
- <33> 또한 본 발명의 비수 전해액에서, 상기 폴리에테르 변성 실리콘 유의 점도가 25℃에서 10cSt 미만으로(예를 들면 실시예에서 오일 1, 2)인 것을 특징으로 한다.
- <34> 이와 같이 상기 폴리에테르 변성 실리콘 유의 점도가 10cSt 미만이므로, 리튬 이온 이동이 원활하게 일어나서 리튬 이온 전도성 저하가 일어나지 않는다.
- <35> 또한 본 발명의 비수 전해액은 상기 폴리에테르 변성 실리콘 유의 인화점이 120℃ 이상(예를 들면, 실시예에서 오일 5, 6, 7)이 바람직하고, 160℃ 이상(예를 들면, 실시예에서 오일 1, 2)인 것이 더욱 바람직하다.
- <36> 상기 폴리에테르 변성 실리콘 유의 인화점이 120℃ 이상이므로 고온에서 인화될 가능성이 낮고, 비수 전해액의 열안정성을 증가시킬 수 있다.
- <37> 또한 본 발명의 비수 전해액에 있어서는 환상 카보네이트가 첨가되어 있어도 양호하다(예를 들면 실시예에서 실시예 1 내지 4의 비수 전해액).
- <38> 또한 본 발명의 비수 전해액에 있어서는, 불소화 환상 카보네이트가 첨가되어 있어도 좋다(예를 들면, 실시예에서 실시예 10 및 11의 비수 전해액).
- <39> 또한 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극, 음극과 비수 전해액을 포함하며, 상기 비수 전해액이 직쇄 폴리실록산 사슬 말단에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있는 하기 화학식 1(예를 들면 실시예에서 오일 1) 또는 하기 화학식 2(예를 들면, 실시예에서 오일 2)로 표시되는 폴리에테르 변성 실리콘 유, 환상 카보네이트와 용질을 포함하는 것을 특징으로 한다(예를 들면, 실시예에서 시험예 1 내지 4, 7 내지 9 및 실시예 1 내지 4의 리튬 이차 전지).

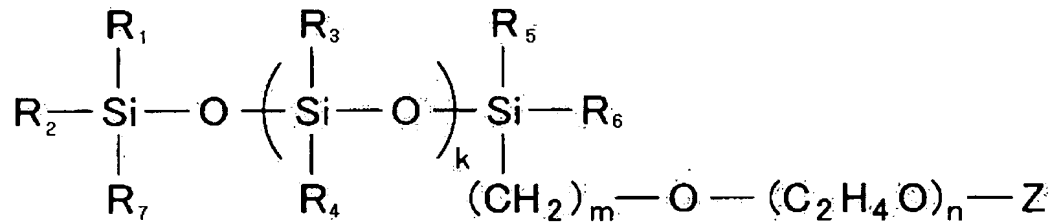
<40> [화학식 1]

<41>



<42> [화학식 2]

<43>



<44> (상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, k는 0 내지 10의 범위이고, m은 2 내지 4 범위의 자연수이고, n은 1 내지 4 범위의 자연수이고, R₁ 내지 R₇은 각각 수소 또는 C₁ 내지 C₅의 알킬기이고, 바람직하게는 각각 CH₃ 또는 C₂H₅이고, Z는 CH₃ 또는 C₂H₅임).

<45> 상기 리튬 이차 전지에서 비수 전해액이 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 폴리에테르 변성 실리콘 유를 포함하므로 비수 전해액의 열안정성 및 이온 전도성이 향상되고 고온에서 안정성이 우수하면서도 고율 충방전이 가능한 리튬 이차 전지를 달성할 수 있다.

<46> 또한 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기 음극 표면에 폴리아크릴레이트 화합물, 아지리딘 화합물, 불소화 환상 카보네이트 등을 하나 또는 하나 이상 포함하는 피막이 형성되어 있는 것

을 특징으로 한다(예를 들면, 실시예에 있어서 시험예 7 내지 9 및 실시예 3, 4의 리튬 이차 전지).

<47> 음극 표면에 상기 피막이 형성되어 있어 음극 표면에 있어서 폴리에테르 변성 실리콘 유를 포함하는 비수 전해액이 분해될 우려가 없고 리튬 이차 전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있다.

<48> 또한 본 발명의 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 비수 전해액에 쇠상 카보네이트를 더욱 첨가하는 것도 양호하다(예를 들면, 실시예에 있어서 실시예 1 내지 4의 전해액).

<49> 또한 본 발명의 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 비수 전해액에 불화 환상 카보네이트를 더욱 첨가하는 것도 양호하다(예를 들면, 실시예에 있어서, 실시예 10 및 11의 전해액).

<50> 또한 상기 폴리아크릴레이트 화합물로는 다관능성 아크릴레이트가 바람직하다. 상기 다관능성 아크릴레이트란 세 개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 중, 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 나머지 일부 미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트를 말한다.

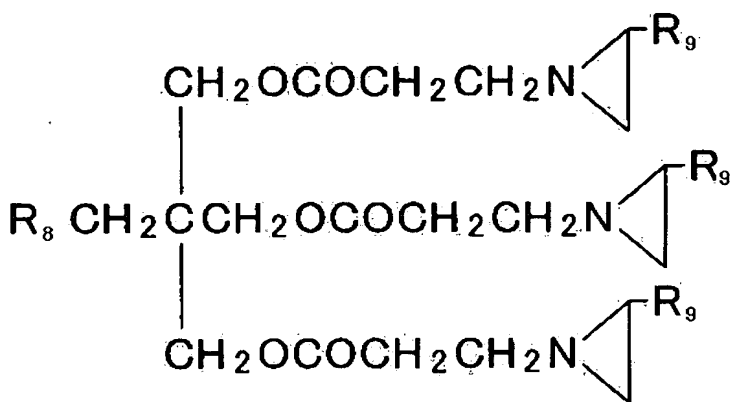
<51> 상기 아지리딘 화합물로는 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 구조를 갖는 것을 예시할 수 있다.

<52> 또한 아지리딘 화합물로 하기 화학식 4로 표시되는 구조식으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물(예를 들면 실시예에 있어서 시험예 7 내지 9 및 실시예 3 내지 4의 리튬 이차 전지)의 혼합물도 좋다.

<53> 또한 아지리딘 화합물로 하기 화학식 5 내지 6으로 표시되는 것을 포함하는 것도 좋다.
이러한 화합물은 하기 화학식 3 및/또는 화학식 4로 표시되는 것과 동시에 사용하는 것이 바람직하다.

<54> [화학식 3]

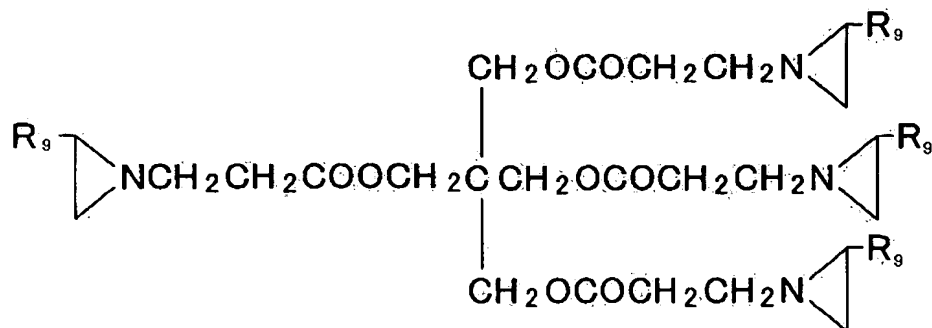
<55>



<56> (상기 화학식 3에서, R₁은 H, CH₃ 또는 OH이고, R₂는 H 또는 CH₃이다)

<57> [화학식 4]

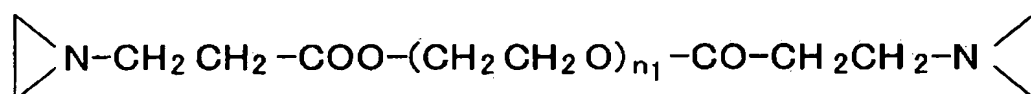
<58>



<59> (상기 화학식 4에서, R₂는 H 또는 CH₃이다)

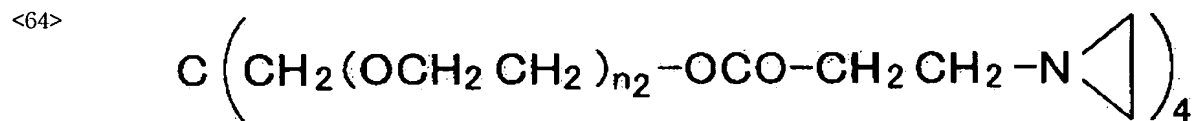
<60> [화학식 5]

<61>



<62> (상기 화학식 5에서, n_1 은 0 내지 10의 범위가 바람직하다)

<63> [화학식 6]



<65> (상기 화학식 6에서, n_1 은 0 내지 10의 범위가 바람직하다)

<66> 이하 본 발명의 실시 형태를 도면을 참조하여 설명한다.

<67> 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 비수 전해액을 포함하며, 상기 비수 전해액이 직쇄 폴리실록산 사슬 말단에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있는 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르 변성 실리콘 유, 환상 카보네이트 및 용질을 포함하는 것이다. 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, k 는 0 내지 10의 범위이고, m 은 2 내지 4 범위의 자연수이고, n 은 1 내지 4 범위의 자연수이고, R_1 내지 R_7 은 각각 수소 또는 C_1 내지 C_5 의 알킬기이고, 바람직하게는 각각 CH_3 또는 C_2H_5 이고, Z 는 CH_3 또는 C_2H_5 이다.

<68> 본 발명에 있어서 비수 전해액은 폴리에테르 변성 실리콘 유와 환상 카보네이트의 혼합 용매에 리튬염(용질)이 용해되어 있는 비수 전해액이다. 또한 이 비수 전해액에 쇠상 카보네이트가 더욱 첨가되어도 양호하다.

<69> 또한 상기 비수 전해액을 폴리머에 함침시킨 겔 전해질을 사용하여도 양호하다. 폴리머로는 PEO, PPO, PAN, PVDF, PMA, PMMA 등의 폴리머 또는 이의 중합체를 사용할 수 있다.

<70> 폴리에테르 변성 실리콘 유는 상기 화학식 1에 표시된 직쇄 폴리실록산 사슬($\text{SiR}_2 - \text{O} - (\text{SiR}_2\text{O})_k - \text{SiR}_2$)의 양 말단에 2개의 폴리에테르 사슬($-(\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n - \text{Z}$)이 결합되어 있는 것 또는 상기 화학식 2에 표시된 직쇄 폴리실록산 사슬($\text{SiR}_3 - \text{O} - (\text{SiR}_2\text{O})_k - \text{SiR}_2$)의 한 말단

에 1개의 폴리에테르 사슬($-(CH_2)_m-O-(C_2H_4O)_n-Z$) 이 결합되어 있는 것이다. 이들 폴리에테르 변성 실리콘 유는 폴리실록산 사슬을 자기므로 열안정성이 높고 또한 폴리에테르 사슬 중 에테르 결합을 구성하는 산소와 리튬 이온이 용매화되기 때문에 높은 이온 전도도를 나타낸다.

<71> 또한 직쇄 폴리실록산 사슬 말단의 한쪽 또는 양쪽에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있기 때문에 폴리에테르 변성 실록산 유의 전체 구조가 직쇄상으로 되어 폴리에테르 사슬의 유연성이 향상되어 점도를 저하시킬 수 있다. 이에 따라 비수 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 또한 폴리에테르 사슬이 직쇄 폴리실록산 사슬의 어느 한쪽 또는 양쪽에 결합되어 있어 폴리에테르 변성 실록산 유의 점도를 보다 저하시킬 수 있고 비수 전해액의 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.

<72> 이러한 폴리에테르 변성 실록산 유를 비수 전해액에 첨가함에 따라 비수 전해액의 인화점을 높여 열안정성을 향상시킬 수 있으며 또한 리튬 이온의 이온 전도를 높게 할 수 있다. 또한 폴리에테르 변성 실록산 유를 포함하는 비수 전해액을 리튬 이차 전지의 전해질로서 사용하므로 고온에서 안전성이 우수하고 고율 충방전이 가능한 리튬 이차전지를 구성할 수 있다.

<73> 또한 본 실시 형태의 폴리에테르 변성 실리콘 유는 25℃에서 점도가 10cSt 미만인 것이 바람직하다. 점도가 10cSt 미만이면, 비수 전해액의 점도 변화에 크게 영향을 주지 않기 때문에 리튬 이온의 이동에 대한 저항이 크지 않게 된다.

<74> 또한 본 실시 형태의 폴리에테르 변성 실리콘 유는 인화점이 120℃ 이상이 바람직하고, 160℃ 이상이 더욱 바람직하다. 인화점이 120℃ 이상이면 비수 전해액의 인화점을 높게 할 수 있어 비수 전해액의 열안정성을 향상시킬 수 있다.

- <75> 또한 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, k 는 0 내지 10의 범위이고, m 은 2 내지 4 범위의 자연수이고, n 은 1 내지 4 범위의 자연수이고, R_1 내지 R_7 은 각각 수소 또는 C_1 내지 C_5 의 알킬기이고, 바람직하게는 각각 CH_3 또는 C_2H_5 이고, Z 는 CH_3 또는 C_2H_5 이다.
- <76> k 가 10을 초과하면 열안정성은 향상되나 점도가 높아질 우려가 있고, 리튬 이온의 용매화되는 능력이 저하되어 이온 전도도가 저하되므로 바람직하지 않다.
- <77> 또한 m 이 2 미만이면 후술하는 폴리에테르 변성 실리콘 유의 합성이 어렵고, m 이 4를 초과하면 점도가 높아져서 결과적으로 이온 전도도가 저하되어 바람직하지 않다.
- <78> 또한 n 이 1 미만(즉 n 이 0)이면, 폴리실록산 사슬에 결합되는 폴리에테르 사슬이 거의 없고, 환상 카보네이트와의 상용성이 저하되기 때문에 바람직하지 않고, n 이 4를 초과하면 폴리에테르 사슬이 길어져서 점도가 증가되어 이온 전도도가 저하되어 바람직하지 않다.
- <79> 또한, R_1 내지 R_7 이 각각 수소 또는 C_1 내지 C_5 의 알킬기이고, 바람직하게는 각각 CH_3 또는 C_2H_5 이고, Z 는 CH_3 또는 C_2H_5 이면, 폴리에테르 변성 실리콘 유의 합성이 용이해진다.
- <80> 이어서, 환상 카보네이트로는 예를 들면 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, γ -부티로락톤 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이렇나 환상 카보네이트는 리튬 이온과 용매화되기 쉽기 때문에 비수 전해액 자체의 이온 전도도를 높게 할 수 있다.
- <81> 또한 쇠상 카보네이트로는 예를 들면 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 쇠상 카보네이트는 저점도를 가지므로, 비수 전해액 자체의 점도를 저하시켜 이온 전도도를 증가시킬 수 있다. 단, 이러한

쇄상 카보네이트는 인화점이 낮으므로 과잉으로 첨가하면 비수 전해액의 인화점을 저하시킬 수 있으므로 과잉첨가되지 않도록 주의할 필요가 있다.

<82> 또한 불화 환상 카보네이트로는 에틸렌 플루오로 카보네이트를 예시할 수 있고, 특히 모노플루오로에틸렌 카보네이트가 바람직하다. 불화 환상카보네이트를 첨가함에 따라 비수 전해액의 불연성이 보다 향상되어 리튬 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한 음극 표면에 불화 환상 카보네이트에 의한 피막이 형성되고, 이 피막에 의해 비수 전해액의 분해가 억제되어 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 비수 전해액의 분해가 억제되므로 분해 가스의 발생량도 감소된다.

<83> 또한 리튬염(용질)으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$, $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4]$ 를 사용할 수 있으나 LiPF_6 또는 BETI염($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$)중 하나 또는 이들을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 LiPF_6 의 분해와 함께 폴리에테르 변성 실리콘유의 Si-O 결합이 절단될 가능성이 있기 때문에 리튬염으로 BETI염($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$)를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 비수 전해질에서 상기 리튬염의 농도는 0.5몰/L 이상 2.0몰/L 이하인 것이 바람직하다. 비수 전해액 중에 이러한 리튬염이 포함되어 있기 때문에 비수 전해액 자체의 이온 전도도가 증가될 수 있다.

<84> 비수 전해액에 있어서 폴리에테르 변성 실록산 유의 함유율은 5 부피% 이상, 70 부피% 이하의 범위가 바람직하고, 10 부피% 이상, 50 부피% 이하의 범위가 보다 바람직하다. 폴리에테르 변성 실록산 유의 함유율이 5 부피% 미만이면 비수 전해액의 인화점을 증가시킬 수 없어 바람직하지 않고, 함유율이 70 부피%를 초과하면 비수 전해액의 점도가 높아져 이온 전도도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

- <85> 비수 전해액에 있어서 환상 카보네이트의 함유율은 30 부피% 이상, 95부피% 이하의 범위가 바람직하고, 50 부피% 이상, 90 부피% 이하가 보다 바람직하다. 환상 카보네이트의 함유율이 30 부피% 미만이면 이온 전도도가 저하되어 바람직하지 않고, 함유율이 95 부피%를 초과하면 비수 전해액의 점도가 증가되어 이온 전도도가 저하되어 바람직하지 않다.
- <86> 또한 비수 전해액에 쇄상 카보네이트를 첨가하는 경우에는 쇄상 카보네이트의 함유율을 5 부피% 이상, 70 부피% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하고, 10 부피% 이상, 65 부피% 이하의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 쇄상 카보네이트의 함유율이 5 부피% 미만이면 첨가효율이 나타나지 않아 바람직하지 않고 함유율이 70 부피%를 초과하면 환상 카보네이트 및 폴리에테르 변성 실리콘 유의 함유량이 상대적으로 저하되어 비수 전해액의 인화점이 저하되어 바람직하지 않다.
- <87> 폴리에테르 변성 실리콘 유는 예를 들면 R기의 일부를 수소로 치환한 폴리실록산에, 예를 들면 (CH_2-CH-) 의 이중 결합을 갖는 폴리에테르 화합물을 반응시켜 제조된다.
- <88> 예를 들면 상기 화학식 1의 폴리에테르 변성 실리콘 유는, 예를 들면 염화 백금 촉매 존재 하에서, $SiHR_2O(SiR_2O)_kSiHR_2$ (폴리실록산)에 $CH_2=CH(CH_2)_{m-2}O(C_2H_5O)_nZ$ (폴리에테르 치환의 폴리올레핀)을 하이드레이션 반응시켜 얻어진다.
- <89> 또한 상기 화학식 2의 폴리에테르 변성 실리콘 유는 예를 들면, 백금 촉매 존재 하에서, $SiR_3O(SiR_2O)_kSiHR_2$ (폴리실록산)에 $CH_2=CH(CH_2)_{m-2}O(C_2H_5O)_nZ$ (폴리에테르 치환의 폴리올레핀)을 하이드레이션 반응시켜 얻어진다.
- <90> 상기 공정으로 얻어진 폴리에테르 변성 실리콘 유에는, 촉매 성분인 Pt(백금)과 중합 금지제인 BHT(dibutyl hydroxytoluene)가 수 내지 수십ppm 정도 함유되어 있다. 이러한 Pt와

BHT는 사이클 특성에 악영향을 미칠 수도 있기 때문에, 가능하다면, 제거하는 것이 좋다. 제거하는 방법으로는 진공 증류법 등의 수단을 사용할 수 있다. 증류의 횟수는 1회 이상이면 되나, 안전하게는 2회 이상 실시하는 것이 좋다. 증류를 실시함에 따라 Pt 및 BHT의 함유량이 검출 한계 이하로 저하된다.

<91> 진공 증류전 폴리에테르 변성 실리콘 유에는 Pt가 5ppm 정도, BHT가 60ppm 정도 함유되어 있으나, 본 발명에서는 폴리에테르 변성 실리콘유에 함유된 Pt가 적어도 5ppm 미만이고 또한 BHT가 60ppm 미만인 것이 바람직하고, Pt, BHT가 각각 검출 한계 이하인 것이 보다 바람직하다.

<92> 이어서 양극은 양극 활물질 분말에 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 결합재와 카본블랙 등의 도전 조제를 혼합하여 쉬트상, 편평원반상 등으로 형성된 것을 예시할 수 있고 또한 양극 활물질 분말 등을 쉬트상, 편평원반상 등으로 형성하여 금속 집전체에 적층된 것을 예시할 수 있다. 상기 양극 활물질로서는 코발트, 망간, 니켈로부터 선택되는 적어도 1종과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상이 바람직하다. 구체적으로는 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 , V_2O_5 등이 바람직하다. 또한 TiS , MoS , 유기디설파이드 화합물 또는 유기 폴리설파이드 화합물 등의 리튬을 흡장 및 방출이 가능한 것을 사용하는 것도 좋다.

<93> 또한 세퍼레이트로는 비수 전해액이 젤화되지 않는 경우에는 필수적이며, 다공질 폴리프로필렌 필름, 다공질 폴리에틸렌 필름 등 공지된 세퍼레이터를 적당하게 사용할 수 있다.

<94> 음극은 리튬을 흡장 및 방출이 가능한 음극 활물질 분말에 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 결합재와 경우에 따라 카본블랙 등의 도전 조제를 혼합하여 쉬트상, 편평원판상 등으로 성형한 것을 예시할 수 있고, 또한 음극 활물질로서 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연화 탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 비정질 탄소 등의 탄소질 재료를 예시할 수 있다. 또한 리튬과

합금화가능한 금속물질을 단독으로 또는 상기 금속물질과 탄소질 재료를 포함하는 복합물질도 음극 활물질로서 예시할 수 있다. 리튬과 합금 가능한 금속으로서는 Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd 등을 예시할 수 있다. 또한 음극 활물질로서 금속 리튬박을 사용할 수 있다.

<95> 또한 음극 표면에는 폴리아크릴레이트 화합물, 아지리딘 환을 갖는 아지리딘화합물 중 하나 또는 하나 이상을 포함하는 피막이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 피막이 형성되어 있으면, 폴리에테르 변성 실리콘 유의 분해가 이 피막의 존재에 의하여 방지되므로 리튬 이차 전지의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.

<96> 즉, 폴리아크릴레이트 화합물로는 다관능성 아크릴레이트가 바람직하다. 상기 다관능성 아크릴레이트란 세 개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 중, 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되고, (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 나머지 일부 미반응 수산기는 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트를 말한다.

<97> 아지리딘 화합물로는 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 구조를 갖는 것을 예시할 수 있다.

<98> 또한 아지리딘 화합물로 하기 화학식 4로 표시되는 구조식으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 화합물의 혼합물도 좋다.

<99> 또한 아지리딘 화합물로 하기 화학식 5 내지 6으로 표시되는 것을 포함하는 것도 좋다. 이러한 화합물은 하기 화학식 3 및/또는 화학식 4로 표시되는 것과 동시에 사용하는 것이 바람직하다.

- <100> 상기 화학식 3의 구조식 중, R_1 은 H, CH_3 또는 OH이고, R_2 는 H 또는 CH_3 이다. 또한 상기 화학식 4의 구조식 중, R_2 는 H 또는 CH_3 이고, 상기 화학식 5에서, n_1 은 0 내지 10의 범위가 바람직하고 상기 화학식 6에서, n_1 은 0 내지 10의 범위가 바람직하다.
- <101> 이러한 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물은 비수 전해액에 첨가된 상태에서 리튬 이차 전지로 조립되어 초기 충방전시에 음극 표면에서 중합되어 피막을 형성한다. 형성된 피막은 리튬 이온 전도성이 우수한 한편 폴리에테르 변성 실리콘 유보다 용해성이 낮아 안정된 피막 구조를 유지할 수 있다.
- <102> 폴리아크릴레이트 화합물은 음이온 중합을 실시하는 음이온 부가 중합성 모노머이며, 충전시에 낮은 전위를 나타낸 음극 표면상에 피막을 형성한다. 이 폴리아크릴레이트 화합물이 음이온 중합되면, 분자 내에 이중 결합이 열려 각각 다른 폴리아크릴레이트 화합물과 결합하는 반응이 연속적으로 야기되어 음극 표면상에 폴리아크릴레이트 화합물이 중합된 피막이 형성된다.
- <103> 즉, 폴리아크릴레이트 화합물에 의한 피막 형성은 도 1에 나타난 것과 같이 진행되는 것으로 추정된다. 도 1(a)에 도시한 것과 같이, 초기 충전 개시 전에는 비수 전해액 중에 폴리아크릴레이트 화합물이 존재하고, 이어서 도 1(b)에 표시된 것과 같이 충전을 개시하면 폴리아크릴레이트 화합물이 음극 표면으로 유도되어 음극 표면상에 음이온 중합하여 최종적으로 도 1(c)에 도시한 것과 같이 피막이 형성된다.
- <104> 또한 상기 화학식 3 내지 화학식 6에 표시된 아지리딘 화합물은 탄소 2개와 질소 1개를 골격으로 하는 아지리딘 환을 포함하며, 이 아지리딘 환이 리튬과 배위하거나 또는 열려서 다른 아지리딘 화합물과 함께 중합체를 형성하는 것에 따라 피막을 형성한다.

- <105> 즉, 아지리딘 화합물에 의한 피막 형성은 도 2에 나타난 것과 같이 진행되는 것으로 추정된다. 즉, 도 e2(a)에 나타난 것과 같이, 초기 충전 개시 전에는 비수 전해액 중에 리튬 이온과 아지리딘 화합물의 전부 또는 일부가 고차의 네트워크 구조가 되지 않는 정도의 이온 가교물(「Li-아지리딘 가교물」이라 한다)로 존재하는 것으로 고려된다. 이 Li-아지리딘 가교물은 아지리딘 화합물의 음 전하를 갖는 아지리딘 환이 양이온인 리튬 이온에 배위하여 형성된 것으로 생각된다.
- <106> 이어서, 도 2(b)에 나타난 것과 같이 충전을 개시하면, 양이온인 리튬 이온이 음극으로 이끌려져 Li-아지리딘 가교물이 음극 표면에 부착된다. 이에 따라 음극 표면에, 아지리딘 화합물의 밀도 증가가 발생한다.
- <107> 이어서, 리튬 이온이 아지리딘 환과 이온 가교로부터 분해 방출되어, 음극 내에 흡장된다. 즉, 잔존하는 아지리딘 환이 열리면, 중합 반응이 개시되어 그 결과 도 2(c)에 표시된 것과 같이 피막이 형성된다. 이 생성된 피막은 음 전하를 띠기 때문에 양이온만을 수송할 수 있다. 이러한 이유로 전해액이 직접 음극에 접촉하여 분해되는 것을 방지할 수 있다.
- <108> 또한 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물이 혼합된 피막은 폴리에테르 변성 실리콘 유에 의한 용해성이 특히 낮아 보다 안정한 피막을 유지할 수 있다.
- <109> 즉, 도 3에 나타난 것과 같이 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물이 동시에 첨가되는 경우에는 도 1 및 도 2에 설명된 중합 반응과 동일하게 반응이 각각 진행되어(도 3(a) 및 (b)), 최종적으로 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물이 혼합되어 있는 피막이 형성된다(도 3(c)). 이러한 피막은 매우 조밀하며 강고하고 폴리에테르 변성 실리콘 유에 대하여 내성이 매우 높다.

- <110> 폴리아크릴레이트 화합물은 비수 전해액에 대하여 0.1 질량% 이상, 1.0 질량% 이하의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 아지리딘 화합물은 비수 전해액에 대하여 0.5 질량% 이상, 1.5 질량% 이하의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.
- <111> 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물의 첨가량이 상기 범위보다 작으면 음극 표면에 충분한 피막을 형성할 수 없어 바람직하지 않고, 첨가량이 상기 범위보다 크면 피막이 두꺼워져 계면 저항이 증가되어 바람직하지 않다.
- <112> 상기 리튬 이차 전지에 의하면 비수 전해액에 상기 폴리에테르 변성 실리콘 유가 포함되어 있으므로 비수 전해액의 열안정성이 향상되고 이에 따라 리튬 이차 전지의 고온 특성을 향상시킬 수 있고 또한 내열성을 증가시킬 수 있다. 또한 비수 전해액에 상기 폴리에테르 변성 실리콘 유가 포함되어 있어 이온 전도도가 저하되어 리튬 이차 전지의 고율 충전 특성을 향상시킬 수 있다.
- <113> 또한 음극 표면에 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물로 이루어진 피막이 형성되어 있기 때문에 폴리에테르 변성 실리콘 유의 분해가 방지되어 리튬 이차 전지의 고율 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- <114> 본 실시 형태의 리튬 이차 전지에 있어서, 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물로 이루어진 피막을 음극에 형성하는 것은 후술하는 「화성」과 같이 초충전을 실시하면 된다.
- <115> 폴리아크릴레이트 화합물과 아지리딘 화합물은 비수 전해액에 대하여 함유량이 높은 경우, 이 자체가 다른 용매 및 리튬염을 흡수하여 겔화되어 고체 전해질을 형성하는 경우가 있다.

<116> 따라서, 본 실시 형태의 리튬 이차 전지를 비수 전해액 이차 전지로서 제조하는 경우에는 예를 들면 방전되어도 겔을 형성하지 않는 정도로 소량의 폴리아크릴레이트 화합물, 아지리딘 화합물을 하나 또는 하나 이상 비수 전해질에 첨가하여 음극 표면에만 피막을 형성하면 된다.

<117> 또한 본 실시 형태의 리튬 이차 전지를 겔 전해질 이차 전지로서 제조하는 경우에는 겔 형성에 충분한 비교적 다량의 폴리아크릴레이트와 아지리딘 화합물을 비수 전해질에 첨가하여 겔화가 완전하게 종료되기 전에 초충전을 실시하여 음극에 피막을 형성하면 된다.

<118> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<119> (실험 1: 비수 전해액의 특성)

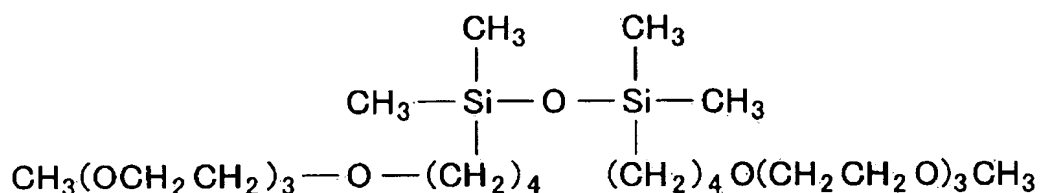
<120> $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ 와 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}_3$ 를 염화 백금 촉매 존재 하에서 하이드레이션 반응시켜, 하기 화학식 7로 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유를 제조하였다. 이하 오일 1이라 한다. 이 오일 1은 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 은 CH_3 이고, Z 는 CH_3 , k 는 0, m 은 4, n 은 3인 것이다.

<121> 또한, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ 와 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}_3$ 를 염화 백금 촉매 존재 하에서 하이드레이션 반응시켜, 하기 화학식 8로 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유를 제조하였다. 이하 오일 2이라 한다. 이 오일 2는 상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_7 은 CH_3 이고, Z 는 CH_3 , k 는 0, m 은 4, n 은 3인 것이다.

<122> 또한, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSiH}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 와 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}_3$ 를 염화 백금 촉매 존재 하에서 하이드레이션 반응시켜, 하기 화학식 9로 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유를 제조하였다. 이하 오일 3이라 한다.

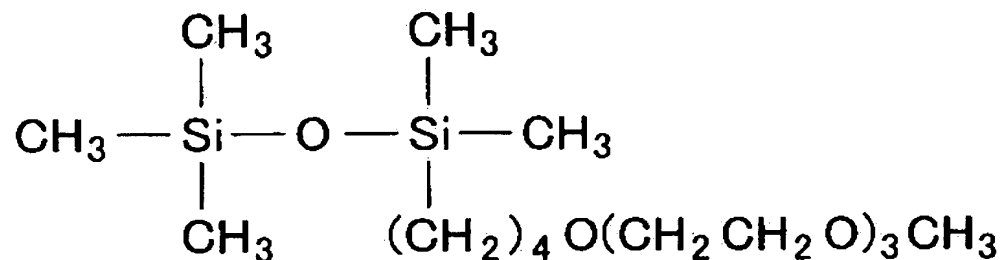
<123> [화학식 7]

<124>



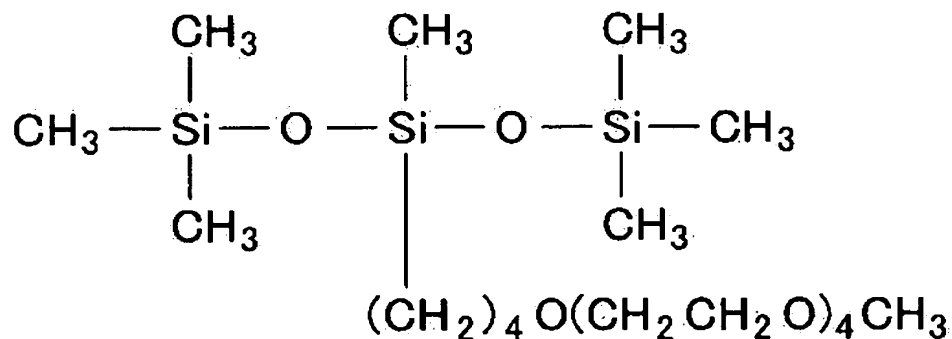
<125> [화학식 8]

<126>



<127> [화학식 9]

<128>



<129> 오일 1의 점도는 25℃에서 9.7cSt이고, 오일 2의 점도는 25℃에서 4.9cSt이고, 오일 3의 점도는 25℃에서 9.4cSt였다. 또한 오일 1 및 2는 -40℃에서 액체이고 오일 3은 -40℃에서 고체이었다.

<130> 또한 오일 1 및 오일 2에 대하여 JIS-K2265의 규정에 의한 개방식 인화점 측정 장치에 따라 실온 내지 160℃의 범위에서 인화점을 측정한 결과, 인화점이 검출되지 않았다. 따라서 오일 1 및 2의 인화점은 적어도 160℃를 초과하는 것이다.

<131> 얻어진 오일 1 내지 3과 에틸렌 카보네이트를 혼합하여 혼합 용매로 하고, 이 혼합 용매에 LiPF_6 를 1몰/l의 농도가 되도록 첨가하여 시험예 1 내지 9의 비수 전해액을 제조하였다. 표 1에 비수 전해액의 조성을 나타내었다. 표 1 중, 오일 1 내지 3 및 EC의 혼합비는 부피비이다.

<132> 【표 1】

	LiPF_6 (몰/L)	EC의 혼 합비	오일 1의 혼합비	오일 2의 혼합비	오일 3의 혼합비	과목 형성 화합물	이온 전도도 (mS/cm: 20℃)	이온 전도도 (mS/cm: 0℃)	점도 (cSt)
시험예 1	1	5	5	-	-	없음	4.2	1.73	19.0
시험예 2	11	8	2	-	-	없음	6.5	동결	10.0
시험예 3	1	5	-	5	-	없음	4.3	동결	12.0
시험예 4	1	8	-	2	-	없음	6.8	3.7	9.0
시험예 5	1	5	-	-	5	없음	3.8	동결	22.5
시험예 6	1	8	-	-	2	없음	6.0	동결	14.0
시험예 7	1	8	-	-	-	없음	-	-	-
시험예 8	1	8	2	2	-	없음	-	-	-
시험예 9	1	8	-	-	2	없음	-	-	-

<133> 또한 표 1에 각 시험예의 비수 전해액 이온 전도도 및 점도를 표시하였다. 이온 전도도는 20℃와 0℃에서 측정하고 점도는 25℃에서 측정하였다. 시험예 1 내지 4의 비수 전해액은 폴리에테르기가 폴리실록산 사슬의 말단에 결합된 폴리에테르 변성 실리콘 유(오일 1, 2)를 포

함하고 한편 시험예 5 내지 6의 비수 전해액은 폴리에테르기가 폴리실록산 사슬의 대략 중앙에 결합된 폴리에테르 변성 실리콘 유(오일 3)을 포함하고 있다.

<134> 먼저, EC와 오일 1 내지 3의 비가 5:5인 시험예 1, 3, 5의 비수 전해액의 점도를 비교하면, 표 1에 나타난 것과 같이, 시험예 5의 비수 전해액의 점도가 시험예 1 또 3의 비수 전해액보다 높게 나타났다. 이 점도 경향에 따라 시험예 5의 20℃에서 이온 전도도가 시험예 1 또는 3보다 낮은 것으로 생각된다. 또한 시험예 1, 3, 5 중, 0℃에서 이온 전도도를 나타내는 것은 2개의 폴리에테르 사슬을 갖는 오일 1을 포함한 시험예 1로서, 저온에서 이온 전도도가 우수한 것으로 나타났다.

<135> 이어서, EC와 오일 1 내지 3의 비가 8 : 2인 시험예 2, 4, 6의 비수 전해액의 점도를 비교하면, 표 1에 나타난 것과 같이, 시험예 6의 비수 전해액의 점도가 시험예 2 또는 4의 비수 전해액에 비하여 높게 나타났다. 이 점도 경향에 따라 시험예 6의 20℃에서 이온 점도도가 시험예 2 또는 4보다 낮은 것으로 생각된다. 또한 시험예 2, 4, 6 중 0℃에서 이온 전도도를 나타내는 것은 1개의 폴리에테르 사슬을 갖는 오일 2를 포함하는 시험예 4로서, 저온에서 이온 전도도가 우수한 것으로 나타났다.

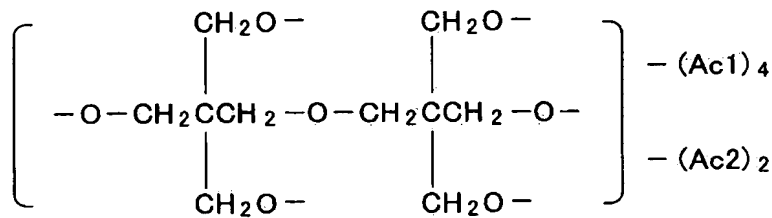
<136> 이러한 결과로부터 직쇄 구조의 오일 1 또는 2를 포함하는 비수 전해액(시험예 1 내지 4)은 분지(branch) 구조의 오일 3을 포함하는 비수 전해액(시험예 5, 6)보다 이온 전도도가 높아 리튬 이차 전지의 전해액으로서 적당한 것으로 판단된다.

<137> (실험 2: 리튬 이차 전지의 성능)

<138> 실험 1에 따라 얻어진 시험예 1 내지 6의 비수 전해액을 사용하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하고, 방전 용량을 측정하였다.

- <139> 전지 제조는 LiCoO_2 를 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드를 결합제, 카본 블랙을 도전 조제, Al 박을 집전체로 하는 쉬트상 양극, 흑연을 음극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합제, Cu 을 집전체로 하는 쉬트상 음극과 폴리프로필렌 세퍼레이터를 중첩시킨 상태로 전지 용기에 투입하고 시험예 1 내지 6의 비수 전해액을 주입한 후에 전지 용기에 봉구하여 직경 20mm, 높이 1.6mm, 설계 총방전용량이 5mAh의 코인형 전지(시험예 1 내지 6)를 제조하였다.
- <140> 이어서, 각 전지에 대하여 0.2C 전류로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 9시간 동안 정전압 충전하는 조건에서 충전을 행하였다. 이어서, 0.2C 전류로 전지 전압이 2.75V에 도달할 때까지 방전하여 각 전지의 방전용량을 측정하였다. 그 결과로도 4 및 도 5에 나타내었다.
- <141> 또한 시험예 2, 4, 6의 비수 전해액에 피막 형성 화합물을 첨가한 것을 사용하여 코인형 리튬 이차전지를 제조하고, 방전 용량을 측정하였다.
- <142> 첨가된 피막 형성 화합물로는 하기 화학식 10으로 표시되는 폴리아크릴레이트 화합물(이하 PAA로 기재)과 하기 화학식 11로 표시되는 구조의 테트라메틸로메탄-트리- β -아지리디닐프로피오네이트와 상기 화학식 4의 R_2 가 H인 화합물이 25:75의 비율로 혼합한 혼합물(이하, TAZO로 기재)을 사용하였다.
- <143> [화학식 10]

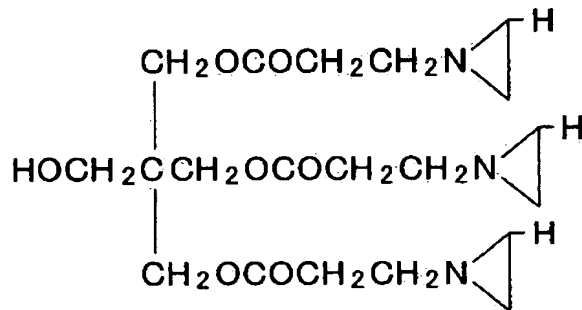
<144>

Ac1 : - CO - CH = CH₂Ac2 : - CO - (CH)₅ - O - CO - CH = CH₂

<145>

[화학식 11]

<146>



<147>

시험예 2, 4, 5의 비수 전해액에 PAA를 0.2 질량%, TAZO 1 질량% 비율로 첨가하여 시험예 7, 8, 9의 비수 전해액을 제조하였다. 이들의 구체적인 조성은 표 1에 함께 나타내었다.

<148>

이어서 시험예 7, 8, 9의 비수 전해액을 사용한 것 이외에는 상기와 동일하게 시험예 7a, 8a, 9a의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<149>

또한 시험예 7a, 8a, 9a의 각 전지에 대하여, 0.2C의 전류에서 전지 전압이 3V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 4시간 동안 정전압 충전을 실시하고 다시 0.2C 전류로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 9시간 동안 정전압 충전하는 2단계 충전을 실시하여 각 전지에 대한 초충전(화성)을 실시하고 음극 표면에 피막을 형성하였다.

<150>

이후, 전체 전지에 대하여 0.2C의 전류로 전지 전압이 2.75V에 도달할 때까지 방전을 실시하여 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

- <151> 도 4에 나타낸 것과 같이, 시험예 2a, 4a, 6a 전지의 방전 용량이 시험예 1, 3, 5의 전지보다 높게 나타났다. 이는 시험예 2, 4, 6에 대한 비수 전해액 중 EC의 함유율이 비교적 높게 나타내고 점도가 낮아 이온 전도도가 높기 때문인 것으로 생각된다.
- <152> 한편, 도 5에 나타낸 것과 같이, 피막 조성 화합물을 첨가한 전지(시험예 7a, 8a)은 피막 형성 화합물이 첨가되지 않은 시험예 2a, 4a, 6a의 전지에 대하여 방전 용량이 큰 폭으로 향상되어 있음을 알 수 있다. 또한 시험예 7a, 8a의 전지는 직쇄 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유(오일 1, 2)를 포함하고, 시험예 9a의 전지(분지 구조의 폴리에테르 변성 실리콘(오일 3)을 포함하는 것)에 비하여 우수한 방전 용량을 나타냄을 알 수 있다.
- <153> 또한 시험예 1 내지 9의 비수 전해액의 인화점 및 종래 비수 전해액의 인화점을 측정한 결과 종래 비수 전해액에 있어서는 인화점 58℃가 확인되었고, 시험예 1 내지 9에 있어서는 실온에서 160℃의 범위에서 인화점이 확인되었다. 이는 시험예 1 내지 9의 비수 전해액에는 160℃ 미만으로 인화하는 물질이 모두 포함되어 있어, 이 인화점 측정 장치로서도 인화되는 것으로 생각된다.
- <154> 또한 종래 비수 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(부피비로 EC:DEC=3:7)에 LiPF_6 를 1.3몰/L의 농도로 용해시킨 것이다. 또한 인화점의 측정은 JIS-K2265에 규정된 개방식 인화점 측정 장치에 의하여 실온 내지 160℃ 범위에서 인화점을 측정하였다.
- <155> (실험 3: 리튬 이차 전지의 성능)
- <156> 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(부피비로 EC:DEC=3:7)에 LiPF_6 를 1.3몰/L의 농도로 용해시켜 비교예 1의 비수 전해액을 제조하였다.

- <157> 이어서 비교예 1의 비수 전해액에 상기 화학식 7에 표시된 구조의 오일 1을 10 부피%의 함유율이 되도록 첨가하여 실시예 1의 비수 전해액을 제조하였다.
- <158> 또한 비교예 1의 비수 전해액에 상기 화학식 8에 표시된 구조의 오일 2를 10 부피%의 함유율이 되도록 첨가하여 실시예 2의 비수 전해액을 제조하였다.
- <159> 또한 실시예 1의 비수 전해액에 PAA를 0.2 질량%, TAZO 1 질량%의 비율로 첨가하여 실시예 3의 비수 전해액을 제조하였다.
- <160> 실시예 2의 비수 전해액에 PAA를 0.2 질량%, TAZO 1 질량%의 비율로 첨가하여 실시예 4의 비수 전해액을 제조하였다.
- <161> 이어서 비교예 1의 비수 전해액에 상기 화학식 9로 표시되는 구조의 오일 3을 10 부피% 함유율이 되도록 첨가하여 비교예 2의 비수 전해액을 제조하였다.
- <162> 또한 비교예 2의 비수 전해액에 PAA를 0.2 질량%, TAZO 1 질량%의 비율로 첨가하여 비교예 3의 비수 전해액을 제조하였다.
- <163> 따라서 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 비수 전해액을 사용한 것 이외에는 실험예 2와 동일하게 실시하여 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <164> 이어서 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2의 각 전지에 대하여, 0.5C의 전류에서 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 9시간 정전압 충전하는 조건에서 충전하였다. 이어서, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 전류에서 전지 전압이 2.75V가 될 때까지 각각 방전을 실시하여 방전 전류마다 각 전지의 방전 용량을 측정하였다. 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

- <165> 또한 실시예 3 및 4와 비교예 3의 전지에 대하여는 0.2C의 전류로 전지 전압이 3V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 4시간 동안 정전압 충전을 실시하고, 여기에 0.2C의 전류로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 9시간 동안 정전압 충전하는 2단계 충전을 실시하여 각 전지에 있어서 초충전(화성)을 실시하여 음극 표면에 피막을 형성하였다.
- <166> 이후, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 전류에서 전지 전압이 2.75V에 도달할 때까지 각각 충전을 실시하여 방전 전류마다 각 전지의 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.
- <167> 도 6에 나타낸 것과 같이 0.2 내지 1.0C의 방전 전류의 범위에서는 실시예 3 및 4의 전지의 방전 용량이 실시예 1 및 2의 방전 용량보다 높음을 알 수 있다. 이는 실시예 3 및 4의 전지에서는 피막 형성 화합물을 첨가하여 음극 표면에 피막이 형성되어 있어, 오일 1, 2의 분해가 억제되어 방전 용량이 향상된 것으로 생각된다.
- <168> 또한 도 6 및 도 7에 나타낸 것과 같이, 비교예 2는 방전 전류에서도 실시예 3와 대략 동등 방전 용량을 나타내나, 비교예 3는 1.0 내지 2.0C의 범위에서 실시예 1 내지 4보다 방전 용량이 저하되는 것으로 나타났다.
- <169> 이어서, 도 8에는 충방전 전류를 1C로 한 사이클 특성을 나타내었다. 도 8에 나타낸 것과 같이, 실시예 3의 전지는 비교예 1a보다 사이클 특성이 우수한 것으로 나타났다.
- <170> 또한 실시예 4는 비교예 1a보다 방전 용량이 낮으나 사이클 곡선이 기울기가 비교예 1보다 작고, 사이클 진행에 따라 방전 용량의 열화가 비교예 1보다 적음을 알 수 있다.

<171> 이어서 비교예 3의 전지는 실시예 4a보다도 방전 용량이 적고, 또한 사이클 곡선의 기울기가 실시예 4보다 크고, 사이클 진행에 수반되는 발전 용량의 열화가 실시예 4보다도 크게 나타났다.

<172> 따라서 피막 형성 혼합물을 첨가한 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지(실시예 3 및 4)는 사이클 특성이 우수함을 알 수 있다.

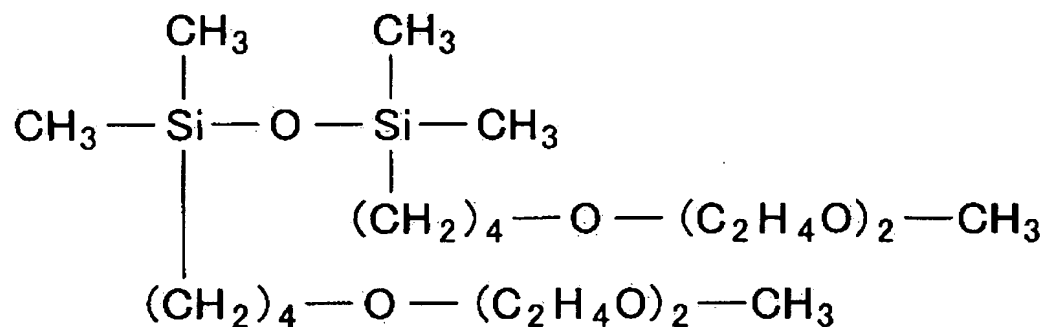
<173> 이어서, 하기 화학식 12에 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유를 합성하였다. 이하 오일 4라 한다. 단, 이 오일 4는 상기 화학식 1에서, R은 CH₃, Z는 CH₃, k는 0, m은 4, n은 2이다.

<174> 이어서 상기 비교예 1의 비수 전해액에 하기 화학식 12로 나타나는 구조를 갖는 오일 4를 10 부피%의 함유율이 되도록 첨가하여 실시예 5의 비수 전해액을 제조하였다.

<175> 이어서, 실시예 5의 비수 전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 실시예 5의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<176> 「화학식 12」

<177>



<178> 이어서, 실시예 5의 전지에 대하여 0.5C의 전류에서 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 9시간 정전압 충전하는 조건으로 충전하였다. 이어서, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 전류로 전지 전압이 2.75V에 도달할 때까지 각각 충전하여 방전 전류마다

전지의 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다. 또한 도 9에는 실시예 1 및 비교예 1의 결과를 함께 나타내었다.

<179> 도 9에 나타낸 것과 같이, 실시예 5의 전지는 방전 전류가 0.2C, 0.5C일 때, 실시예 1보다 방전 용량이 향상됨을 알 수 있다.

<180> 이러한 실시예 5의 전지 방전 용량이 실시예 1보다도 향상된 것은 다음 이유에 의한 것으로 생각된다.

<181> 즉, 실시예 1의 비수 전해액에 포함된 오일 1은 상기 화학식 1에 나타낸 구조식에서 n이 3인 것이나, 이 오일 1은 도 10에 나타낸 것과 같이, 오일 1의 단독으로 리튬 이온(Li⁺)에 배위될 수 있다. 또한 전해액 중에는 EC에 의하여 배위된 리튬 이온(Li⁺)도 공존하고 있다. 이와 같은 실시예 1의 전해액을 사용한 경우, 초충전에 있어서 도 10에 나타낸 것과 같이, 음극 표면에 EC로부터 형성되는 피막 10과 실리콘 오일 분해로부터 형성되는 피막 20이 경쟁 반응으로 생성된다. 이와 같이 하여, 음극 표면에 리튬 이온이 투과되지 않은 실리콘 오일 분해로부터 형성되는 피막 20이 생성되어 있는 것으로 생각된다.

<182> 이에 대하여, 실시예 5의 비수 전해액에 포함되어 있는 오일 4는 상기 화학식 1에 표시된 구조식에 대하여 n이 2인 것이나, 이 오일 4는 도 11에 나타낸 것과 같이 오일 4 단독으로는 n 수가 작기 때문에 리튬 이온(Li⁺)에 배위될 수 없다. 즉, 도 11에 나타낸 것과 같이 전해액 중에서는 리튬 이온이 EC에만 배위된다.

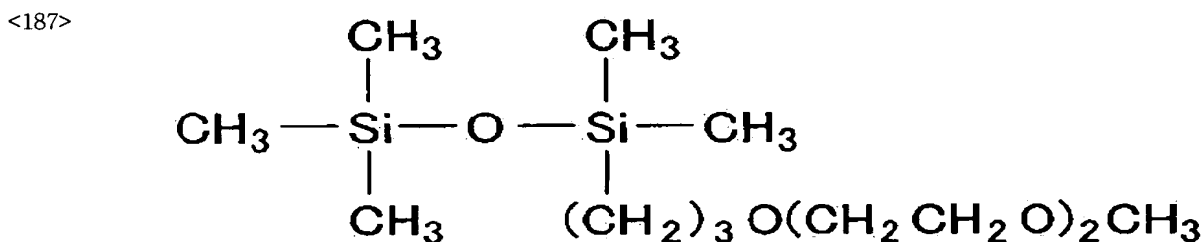
<183> 이 때문에 도 11에 나타낸 것과 같이, 초충전에 있어서, EC 유래의 피막 10이 도 10의 경우보다도 크게 형성된다. 그 결과 실시예 1의 전해액 보다 실시예 5의 전해액이 보다 양호

한 피막을 형성할 수 있고, 이에 따라 0.2C 및 0.5C때, 방전 용량이 증가하는 것으로 생각된다

<184> (실험 4: 비수 전해액 및 리튬 이차 전지의 특성)

<185> $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ 와 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}_3$ 를 염화 백금 촉매 존재 하에서 하이드레이션 반응시켜, 하기 화학식 13으로 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘 유를 제조하였다. 이하 오일 5라 한다. 이 오일 5는 상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_7 은 CH_3 이고, Z 는 CH_3 , k 는 0, m 은 3, n 은 2인 것이다.

<186> [화학식 13]



<188> 또한, 상기 오일 5에 대하여 진공 증류를 실시하여 오일에 함유되어 있는 Pt, BHT 등을 제거하였다. 2회 증류를 실시한 것을 오일 6, 1회 증류를 실시한 것을 오일 7라 한다.

<189> 오일 5의 점도는 25℃에서 2.6cP(3.7cSt)였다. 또한 오일 5에 대하여, JIS-K2265로 규정에 의한 개방식 인화점 측정 장치로 실온 내지 120℃ 범위에서 인화점을 측정한 결과, 인화점이 검출되지 않았다. 따라서 오일 5의 인화점은 적어도 120℃를 초과하는 것이다.

<190> 또한 오일 5 내지 7에 함유된 Pt양과 BHT양을 각각 측정하였다. Pt양은 ICP 발광 분석법에 의해 측정하고, BHT에 대해서는 가스 크로마토그래피법으로 측정하였다. 그 결과 오일 5

에는 Pt가 5ppm 함유되어 있고, BHT가 60ppm 함유되어 있었다. 한편, 진공 증류를 실시한 오일 6 및 7에는 Pt, BHT가 모두 검출 한계 이하였다.

- <191> 이어서, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(체적비 EC:DEC=3:7)에 LiPF_6 를 1.3몰/L 농도로 용해시켜 제 1 전해액을 제조하였다. 이 제 1 전해액에 오일 5를 15 부피% 첨가하여 실시예 6의 비수 전해액을 제조하였다.
- <192> 또한 상기 제 1 전해액에 오일 6을 15 부피% 첨가하여 실시예 7의 비수 전해액을 제조하였다.
- <193> 또한 상기 제 1 전해액에 오일 7을 15 부피% 첨가하여 실시예 8의 비수 전해액을 제조하였다.
- <194> 또한 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(체적비 EC:DEC=3:7)에 LiBETI를 1.3몰/L 농도로 용해시켜 제 2 전해액을 제조하였다. 이 제 2 전해액에 오일 6을 15 부피% 첨가하여 실시예 9의 비수전해액을 제조하였다.
- <195> 상기 제 1 전해액에 오일 5를 15 부피%, 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 5 부피% 첨가하여 실시예 10의 비수 전해액을 제조하였다.
- <196> 상기 제 1 전해액에 오일 6을 15 부피%, 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 5 부피% 첨가하여 실시예 11의 비수 전해액을 제조하였다.
- <197> 상기 실시예 6의 비수전해액에 있어서, 점도 및 전도도를 측정한 결과 점도는 5.66cP였고, 전도도는 6.1mS/cm였다. 실시예 7 내지 11의 비수 전해액에 있어서도 실시예 6과 동일한 결과가 나타났다. 이에 따라 실시예 6 내지 11의 비수 전해액은 점도 및 전도도면에서, 리튬이차 전지용 전해액으로 적용가능한 물성을 갖고 있음을 알 수 있다.

- <198> 이어서, 실시예 6 내지 11의 비수 전해액을 사용하여 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하여 방전 용량을 측정하였다.
- <199> 전지 제조는 LiCoO_2 를 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드를 결합체, 카본 블랙을 도전 조제, Al 박을 집전체로 하는 양극과, 흑연을 음극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합체, Cu 박을 집전체로 하는 음극과 폴리프로필렌 세퍼레이터를 중첩시킨 상태로 전지 용기에 투입하고, 실시예 6 내지 11의 비수 전해액을 주입한 후에 전지 용기를 봉입하여 설계 충방전 용량이 820mAh의 전지를 제조하였다.
- <200> 이어서, 실시예 6 내지 11의 전지에 대하여, 0.2C의 전류로 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시한 후에 9시간 정전압 충전을 실시하는 2단계 충전을 실시하는 공정인, 초충전(화성)을 각 전지에 대하여 실시하여, 음극 표면에 피막을 형성하였다.
- <201> 이후, 0.2C, 0.5C, 0.1C 및 2.0C의 전류로 전지 전압이 2.75V에 도달할 때까지 각각 방전을 실시하여, 방전 전류마다 각 전지의 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 12에 나타내었다.
- <202> 도 12에 나타낸 것과 같이, 실시예 6 내지 9의 전지에서 큰 차이는 없었으며, 종류 공정 실시 유무 및 리튬염의 종류에 따른 유의차가 발견되었다. 한편, FEC를 첨가한 실시예 10 및 11에 있어서는 실시예 6 내지 9보다도 방전 용량이 높고, 설계 용량인 820mAh에 근접하게 타났다. 이는 화성시에 음극 표면에 FEC에 의한 바람직한 피막이 형성되어, 이 피막에 의해 비수 전해액의 분해가 방지되었기 때문이다.
- <203> 이어서, 도 13에는 충방전 전류를 1C로 할 때 사이클 특성을 나타내었다. 도 13에 나타낸 것과 같이, FEC를 첨가한 실시예 10 및 11의 전지가 실시예 6, 7 및 9보다 사이클 특성이

향상되었다. 단, 증류를 실시하지 않은 실시예 10에 있어서는 40 사이클이 경과됨에 따라 사이클 특성이 열화됨을 알 수 있다. 또한 실시예 6과 실시예 7을 비교하면, 증류를 실시한 실시예 7의 사이클 특성이 향상되어있음을 알 수 있다. 이와 같이 증류를 실시하는 것에 의해 사이클 특성이 차이가 나는 것은 증류에 의해 Pt, BHT가 제거되었기 때문이다.

<204> 또한 리튬염으로 LiBETI를 사용한 실시예 9는 실시예 7과 동등한 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 더 이상 나타내지는 않았으나, 충방전 사이클이 더욱 반복되면 LiPF₆보다 사이클이 우수하게 나타났다. 이에 따라 LiBETI는 LiPF₆보다 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

<205> 또한 도 14 내지 도 18에, 실시예 6 내지 11의 리튬 이차 전지의 화성시에 충전 전압에 대한 쿨롱 효율의 프로파일을 나타내었다. 도 14는 실시예 6, 도 15는 실시예 7, 도 16은 실시예 8, 도 17은 실시예 9, 도 18은 실시예 10 및 11의 쿨롱 효율의 프로파일이다.

<206> 도 14 내지 도 18에 나타낸 것과 같이, FEC가 첨가되지 않은 실시예 6 내지 8에 있어서는, 3.3V 근처에 피크가 관찰되었다. 이 피크는 LiPF₆가 음극 표면에 삽입될 때의 반응에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 한편, 실시예 10 및 11의 전지에 있어서는 실시예 6 내지 8에서 나타나는 3.3V 근처의 피크의 전류 값이 작아졌다. 또한 화성시 가스 발생량도 적게 되었다. 이는, FEC의 첨가에 의해 음극 표면에 양호한 피막 형성이 촉진되었기 때문으로 생각된다.

<207> 또한, 실시예 9에 있어서는 LiBETI가 첨가되어 있기 때문에, 3.3V 근처의 피크의 전류 값이 작아지고, 음극 표면에 양호한 피막 형성이 촉진되는 것으로 생각된다.

<208> 또한, 상기 화학식 2에서 R_1 내지 R_7 이 CH_3 이고, m 은 4, k 는 0, n 이 2인 오일에 있어서, 실험예 4와 동일하게 실험을 실시한 결과, 실험예 4와 동일하게 양호한 결과가 나타났다.

【발명의 효과】

<209> 이상, 상세하게 설명한 것과 같이, 본 발명의 비수 전해액에 의하면 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 기재된 구조를 갖는 폴리에테르 변성 실리콘 유를 포함하므로 열안정성이 우수하고, 리튬 이온의 이온 전도성이 높은 비수 전해액을 제공할 수 있다.

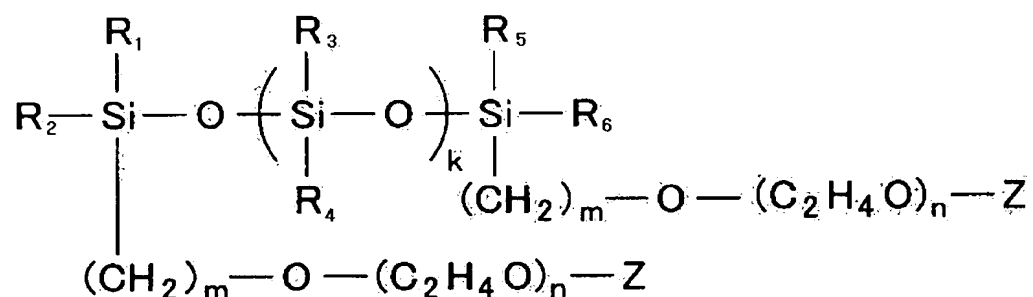
<210> 또한 본 발명의 리튬 이차 전지에 의하면 비수 전해액이 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 기재된 구조를 갖는 폴리에테르 변성 실리콘 유를 포함하므로, 비수 전해액의 열안정성 및 이온 전도성이 향상되고 고온에서 안정성이 우수하고 고율충방전이 가능한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

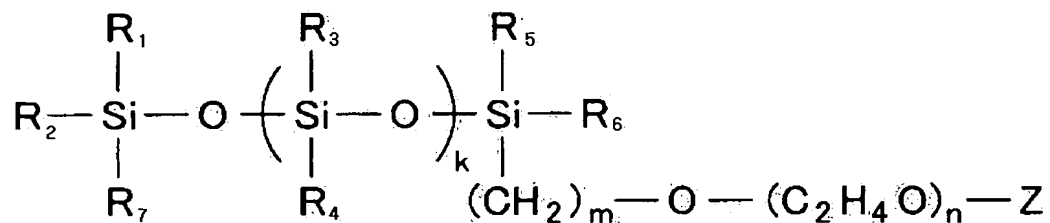
【청구항 1】

직쇄 폴리실록산 사슬의 말단에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조의 폴리에테르 변성 실리콘유, 환상 카보네이트 및 용질을 포함하는 비수 전해액.

「화학식 1」



「화학식 2」



(상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

k는 0 내지 10의 범위이고;

m 은 2 내지 4 범위의 자연수이고;

n은 1 내지 4 범위의 자연수이고;

R_1 내지 R_7 은 각각 수소 또는 C_1 내지 C_5 의 알킬기이고,

Z 는 CH_3 또는 C_2H_5 임).

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 25℃에서 상기 폴리에테르 변성 실리콘유의 점도가 10cSt 미만인 비수 전해액.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에테르 변성 실리콘유의 인화점이 120℃ 이상인 비수 전해액.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 비수 전해액은 왜상 카보네이트를 더욱 포함하는 것인 비수 전해액.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 비수 전해액은 불화 환상 카보네이트를 더욱 포함하는 것인 비수 전해액.

【청구항 6】

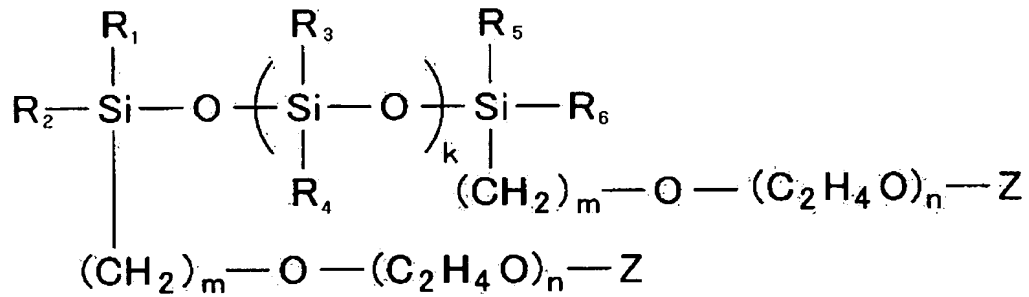
양극;

음극 ; 및

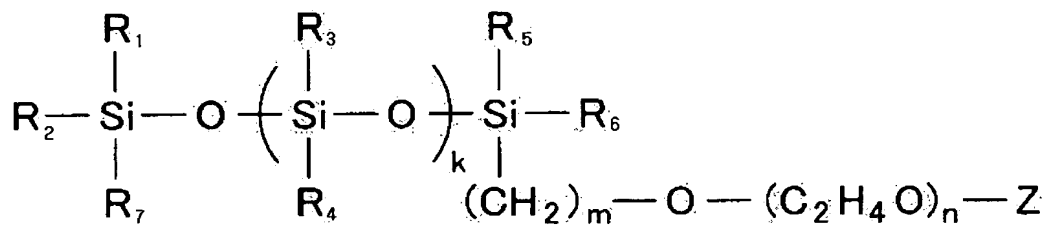
직쇄 폴리실리콘 사슬의 말단에 폴리에테르 사슬이 결합되어 있는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리에테르 변성 실리콘 유, 환상 카보네이트 및 용질을 포함하는 비수 전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

「화학식 1」



「화학식 2」



(상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

k 는 0 내지 10의 범위이고;

m은 2 내지 4 범위의 자연수이고;

n 은 1 내지 4 범위의 자연수이고;

R₁ 내지 R₇은 각각 수소 또는 C₁ 내지 C₅의 알킬기이고,

Z는 CH₃ 또는 C₂H₅임).

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 음극 표면에 폴리아크릴레이트 화합물, 아지리딘 화합물, 불화 환상 카보네이트 중 하나 또는 하나 이상을 포함하는 피막이 형성되어 있는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서, 상기 비수 전해액에 설회상 카보네이트가 더욱 첨가된 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서, 상기 비수 전해액은 불화 환상 카보네이트를 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 10】

25℃에서 10cst 미만의 점도를 갖는 폴리에테르 변성 실리콘유, 환상 카보네이트 및 용질을 포함하는 비수 전해액.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 폴리에테르 변성 실리콘유의 인화점이 120℃ 이상인 비수 전해액.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서, 상기 비수 전해액은 설회상 카보네이트를 더욱 포함하는 것인 비수 전해액.

【청구항 13】

제 10 항에 있어서, 상기 비수 전해액은 불화 환상 카보네이트를 더욱 포함하는 것인 비수 전해액.

【청구항 14】

양극;

음극 ; 및

25℃에서 10cst 미만의 점도를 갖는 폴리에테르 변성 실리콘유, 환상 카보네이트 및 용질을 포함하는 비수 전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

【청구항 15】

제 14 항에 있어서, 상기 음극 표면에 폴리아크릴레이트 화합물, 아지리딘 화합물, 불화 환상 카보네이트 중 하나 또는 하나 이상을 포함하는 피막이 형성되어 있는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 16】

제 14 항에 있어서, 상기 비수 전해액에 설표 카보네이트가 더욱 첨가된 것인 리튬 이차 전지.

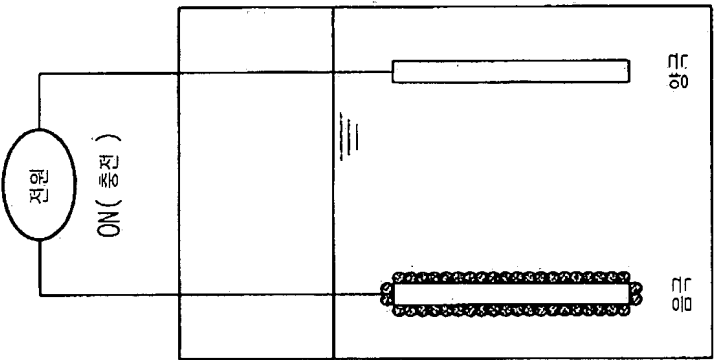
【청구항 17】

제 14 항에 있어서, 상기 비수 전해액은 불화 환상 카보네이트를 더욱 포함하는 것인 비수 전해액.

【도면】

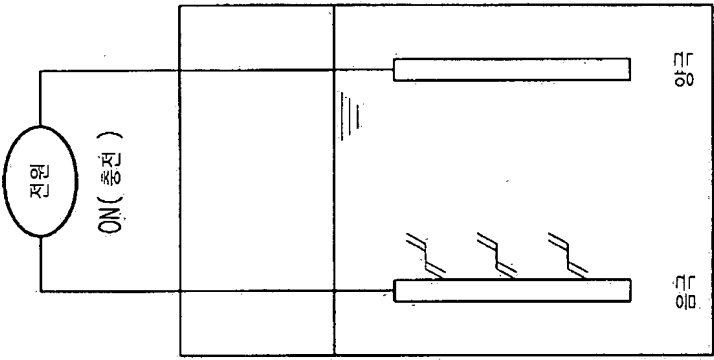
【도 1】

(c)



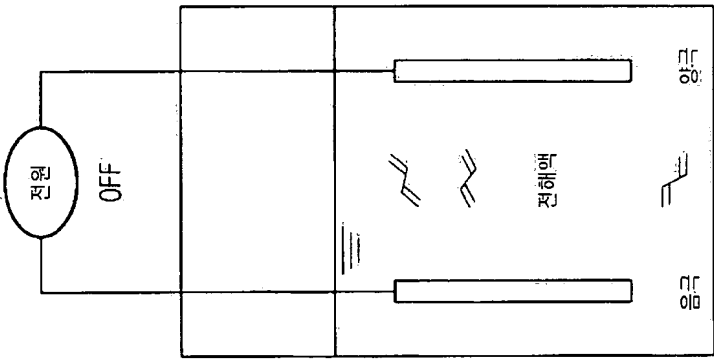
많은 시간 경과

(b)



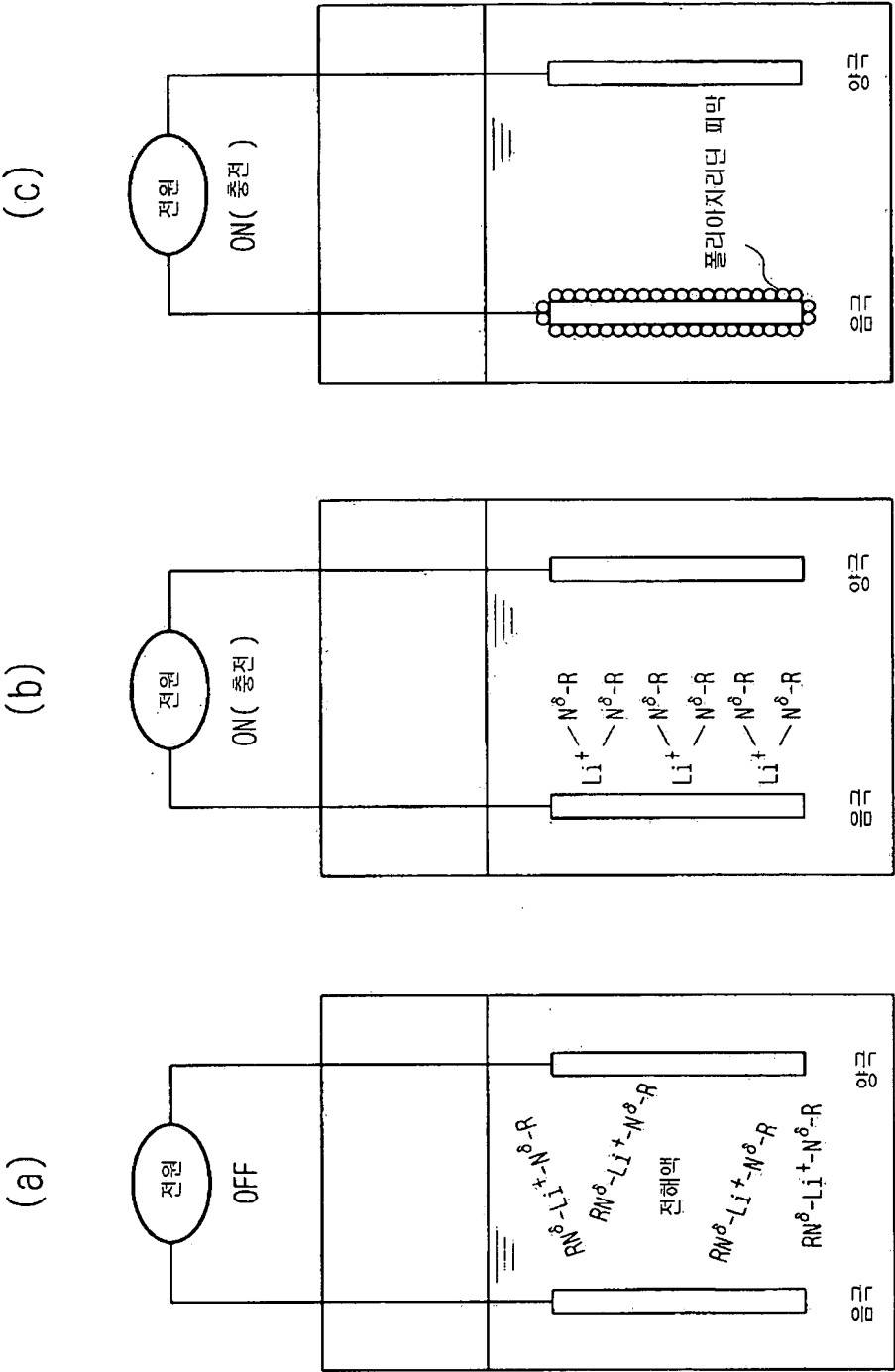
수분 감소

(a)



폴리아크릴레이트

【도 2】

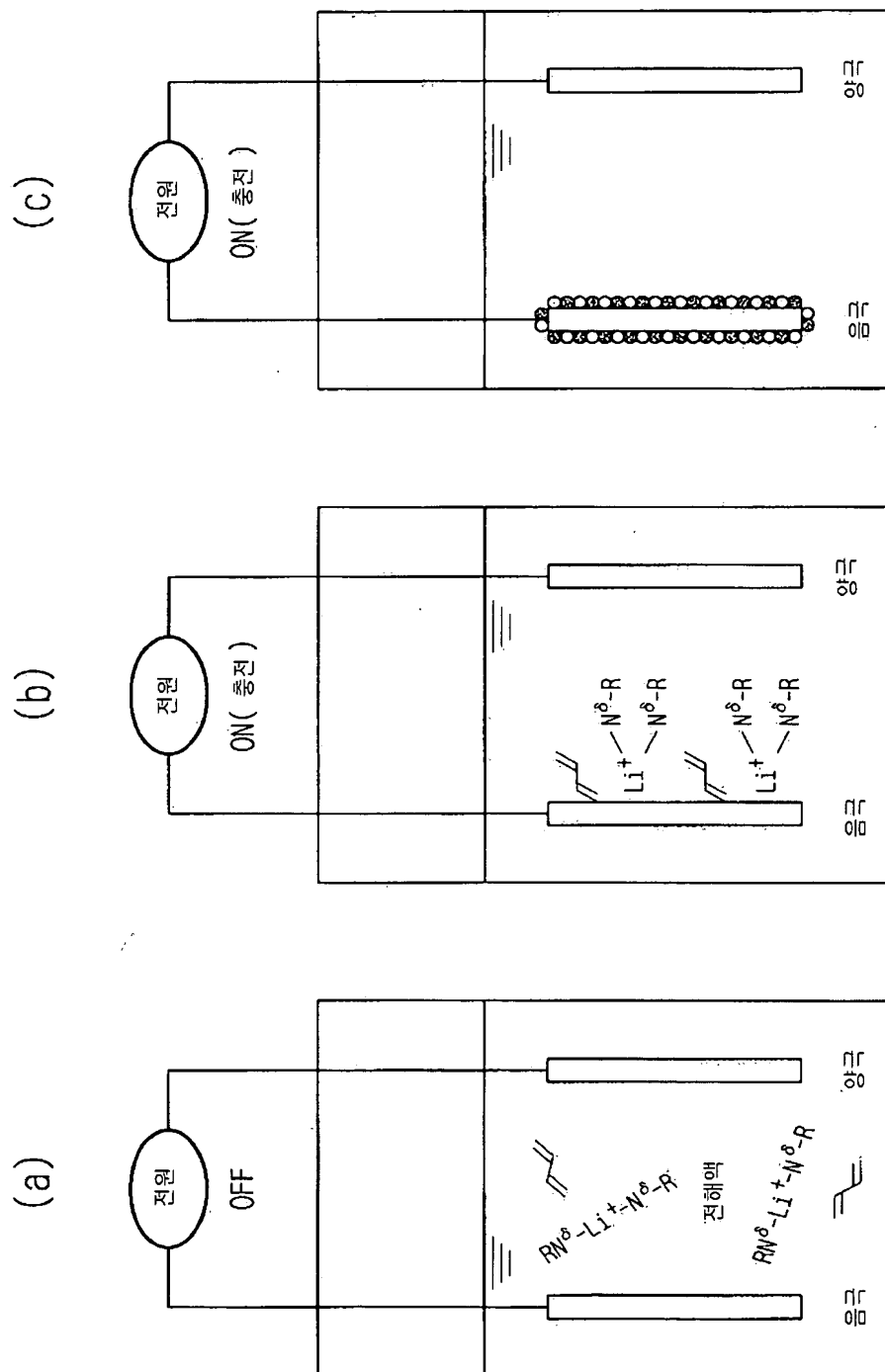


많은 시간 경과

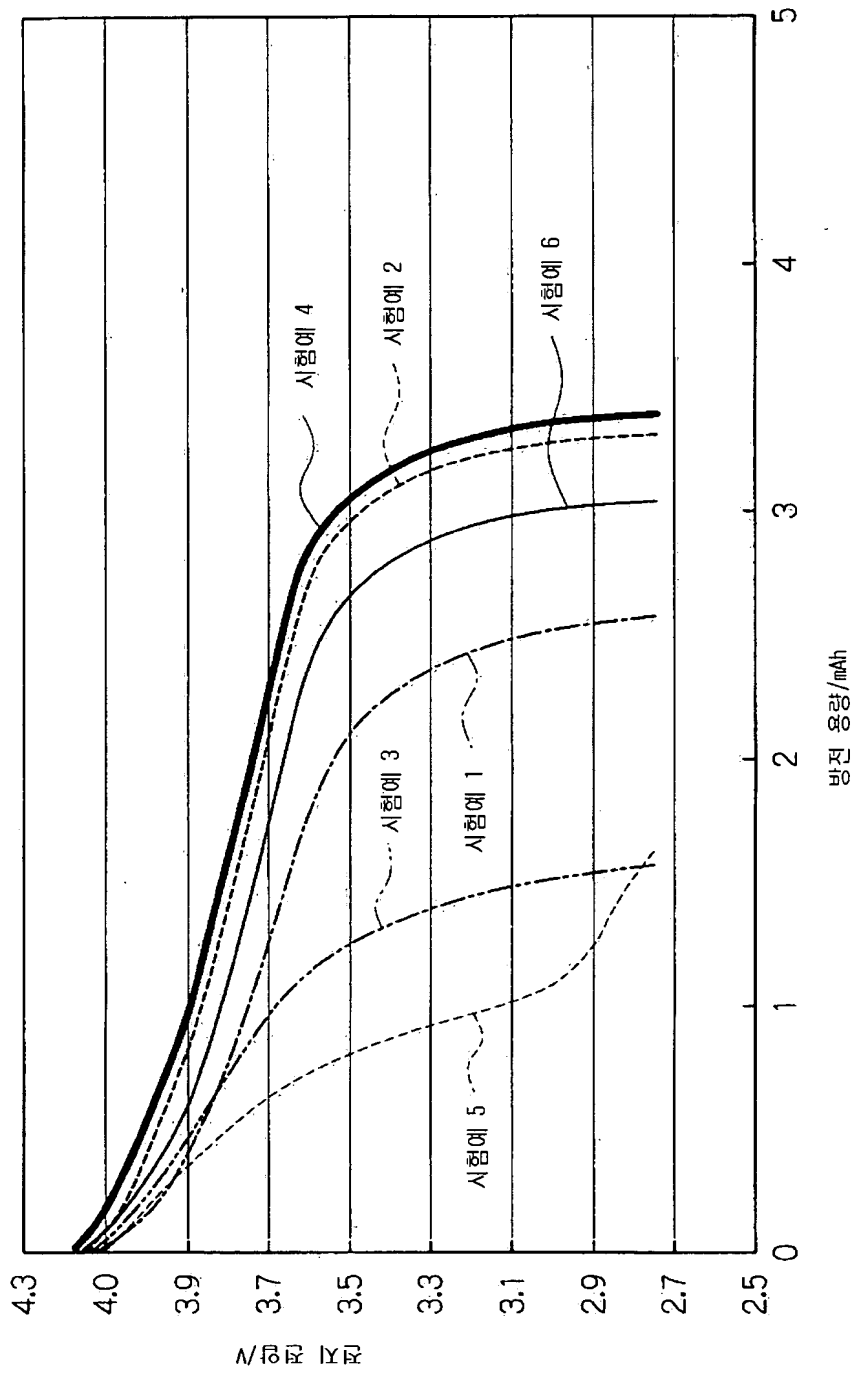
수분 경과

$RN^{\delta}-Li^{+}-N^{\delta}-R : Li$ -아지리딘 가교물

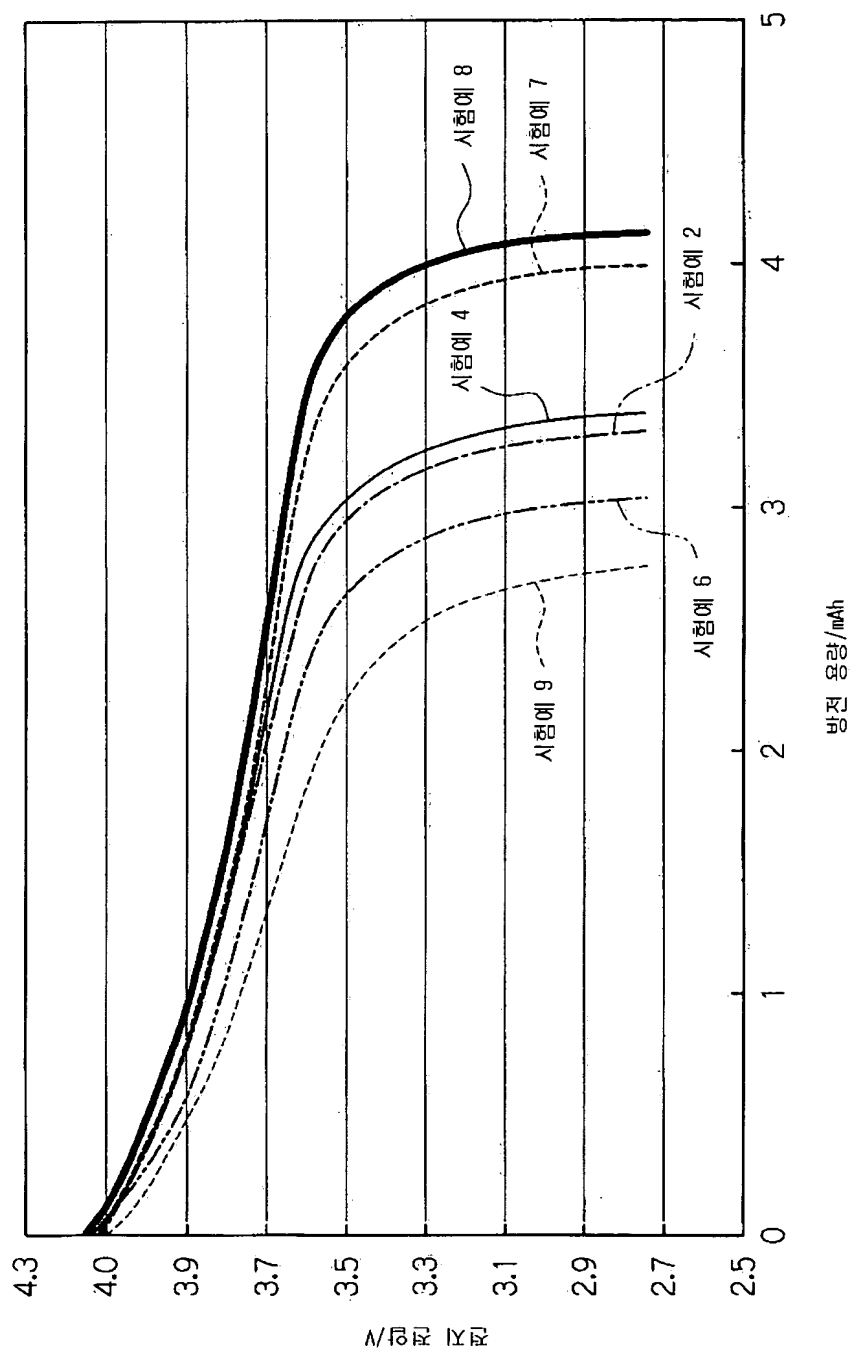
【도 3】



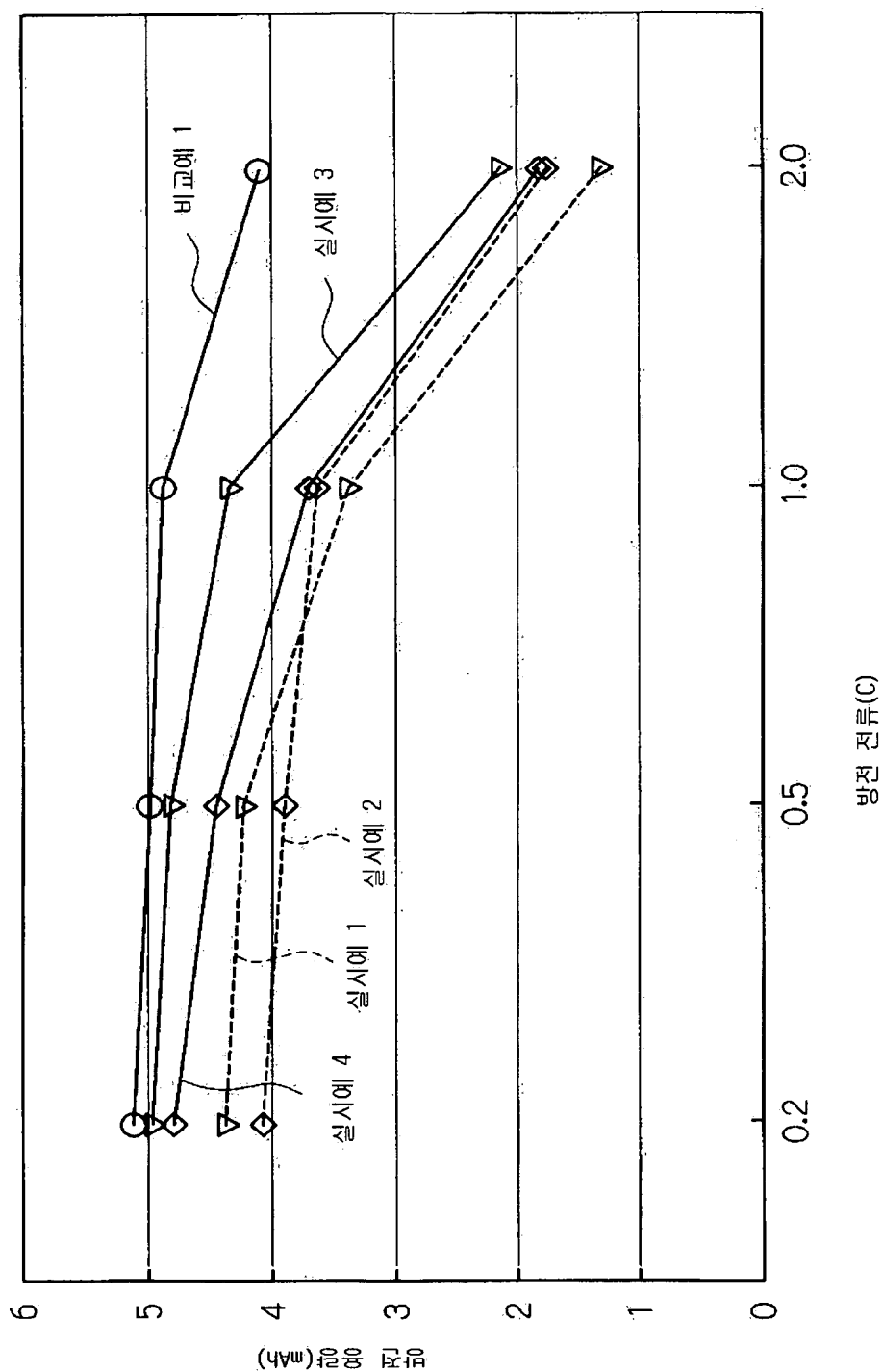
【도 4】



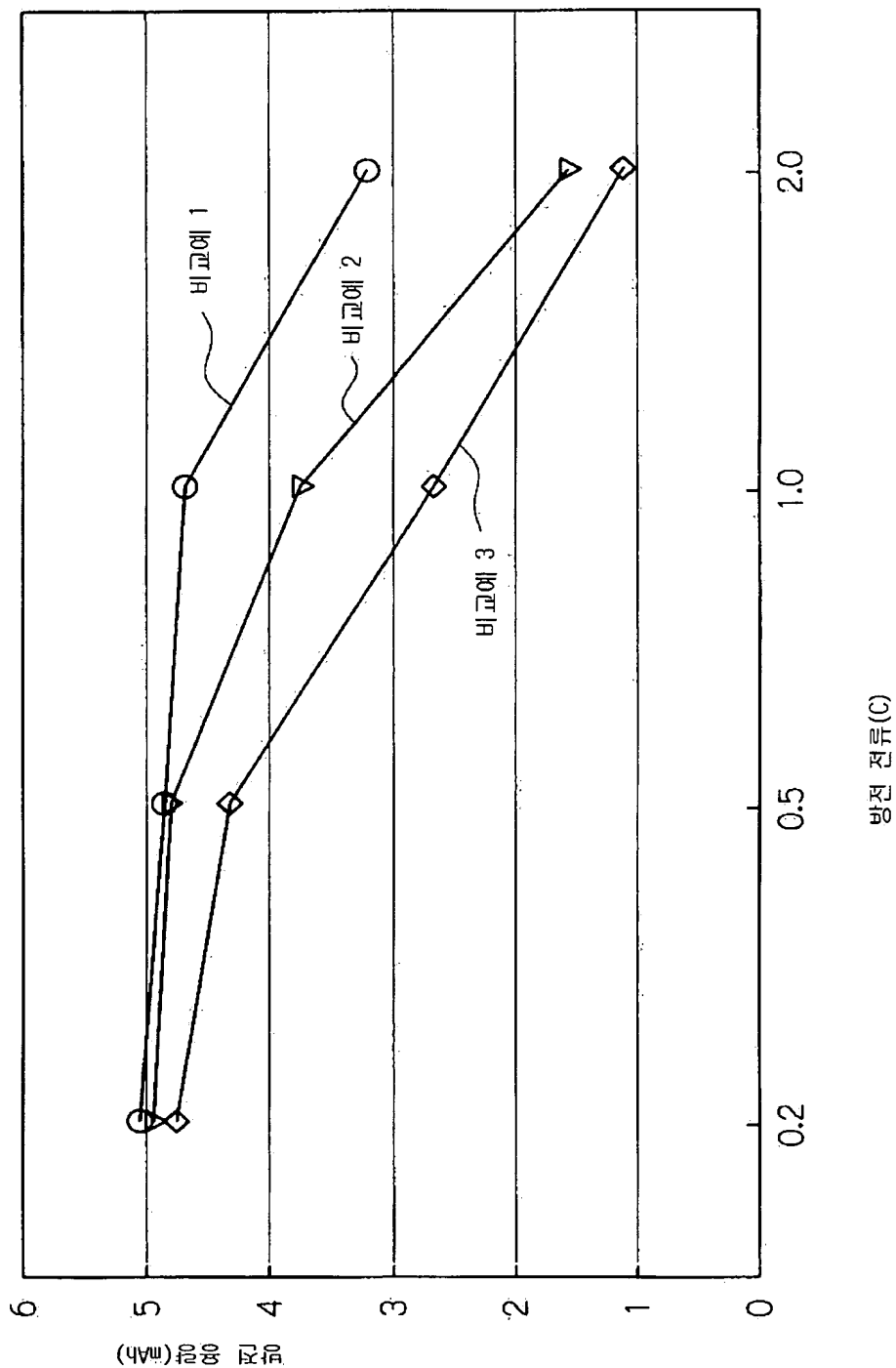
【도 5】



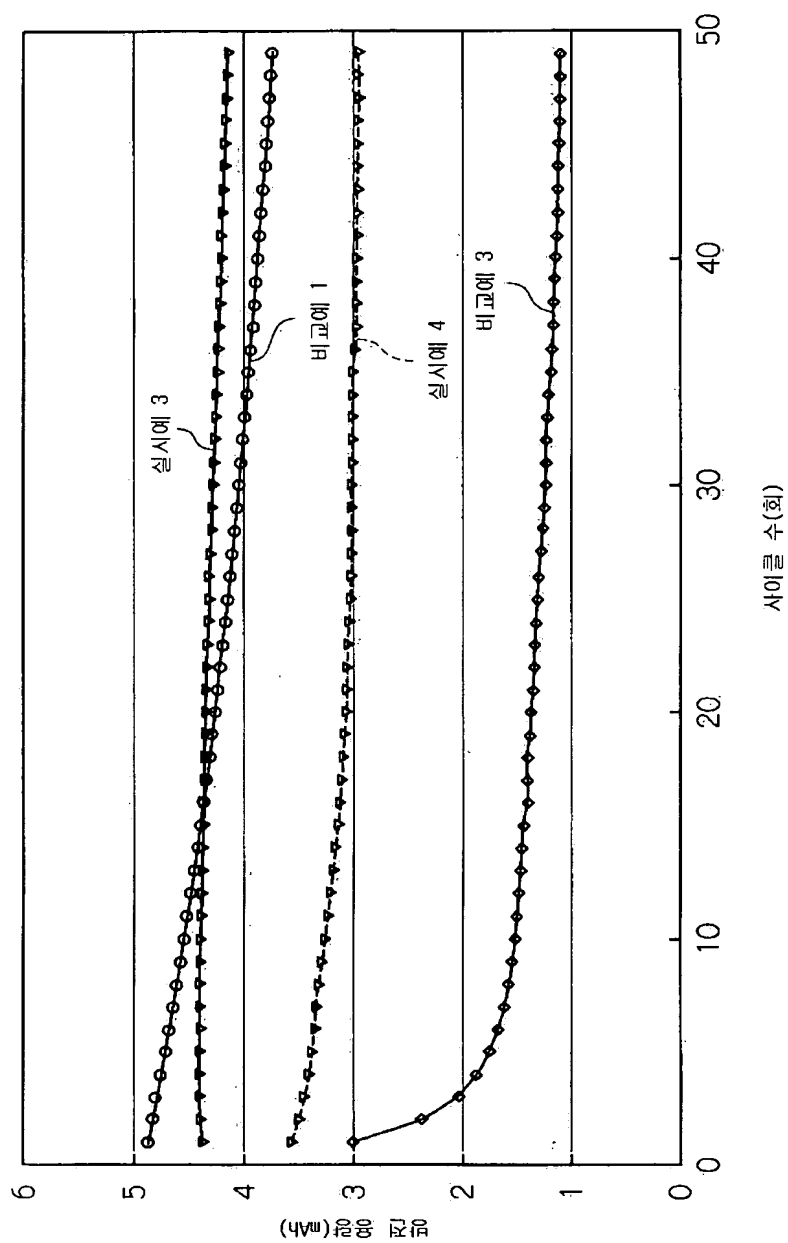
【도 6】



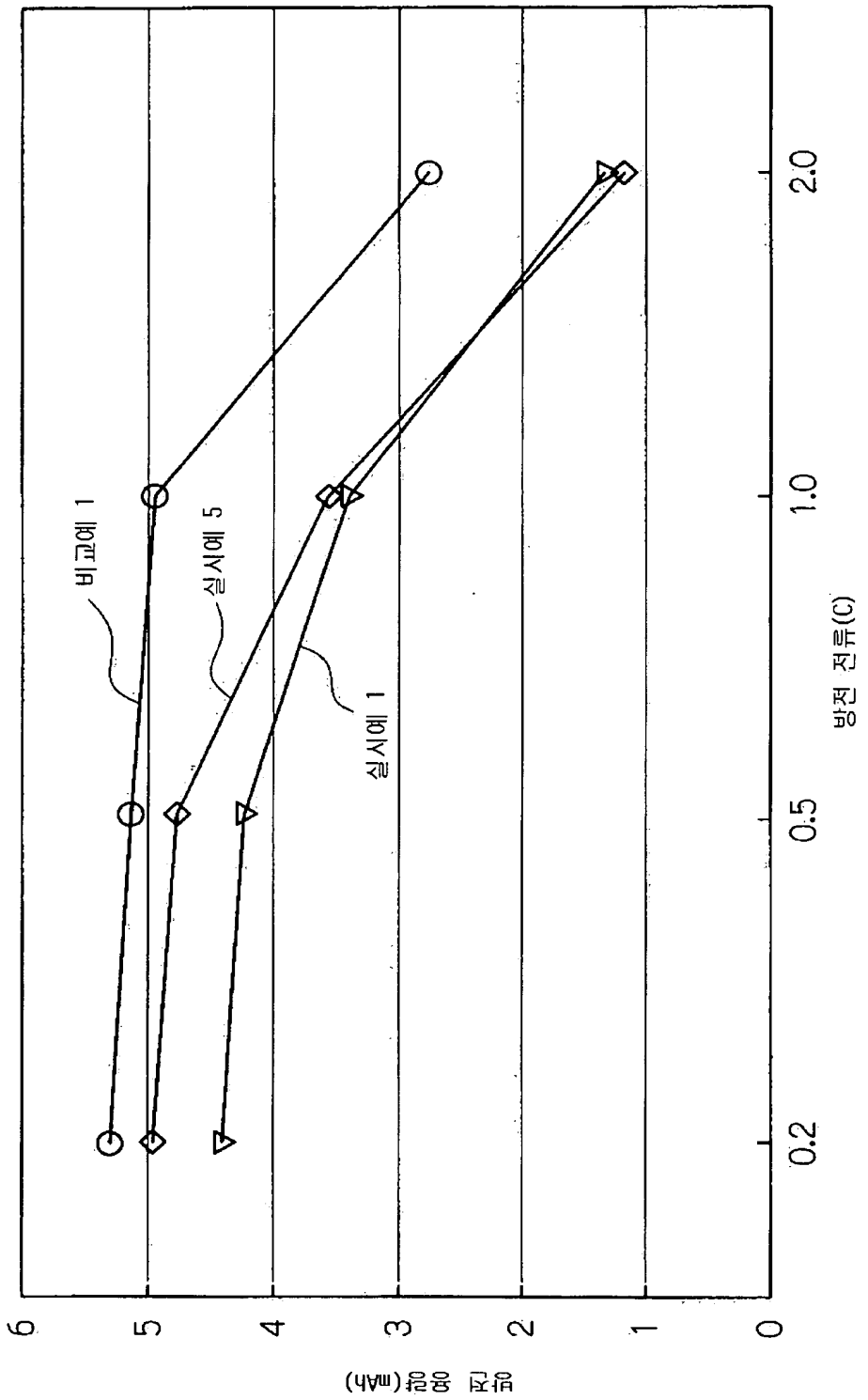
【도 7】



【도 8】

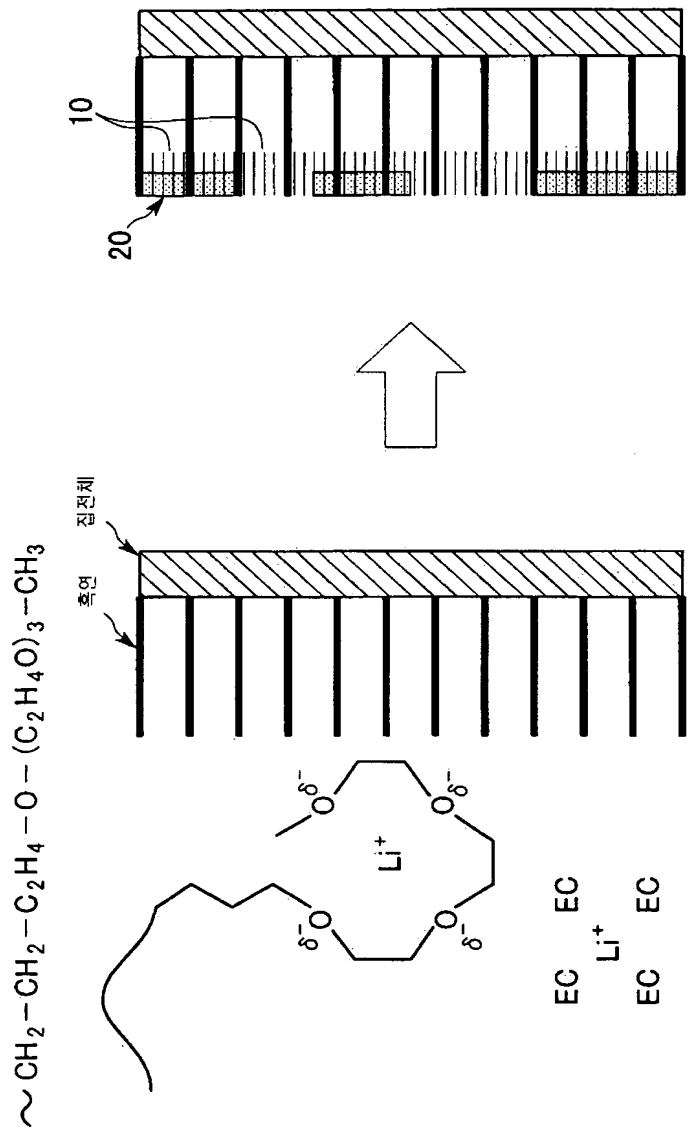


【도 9】

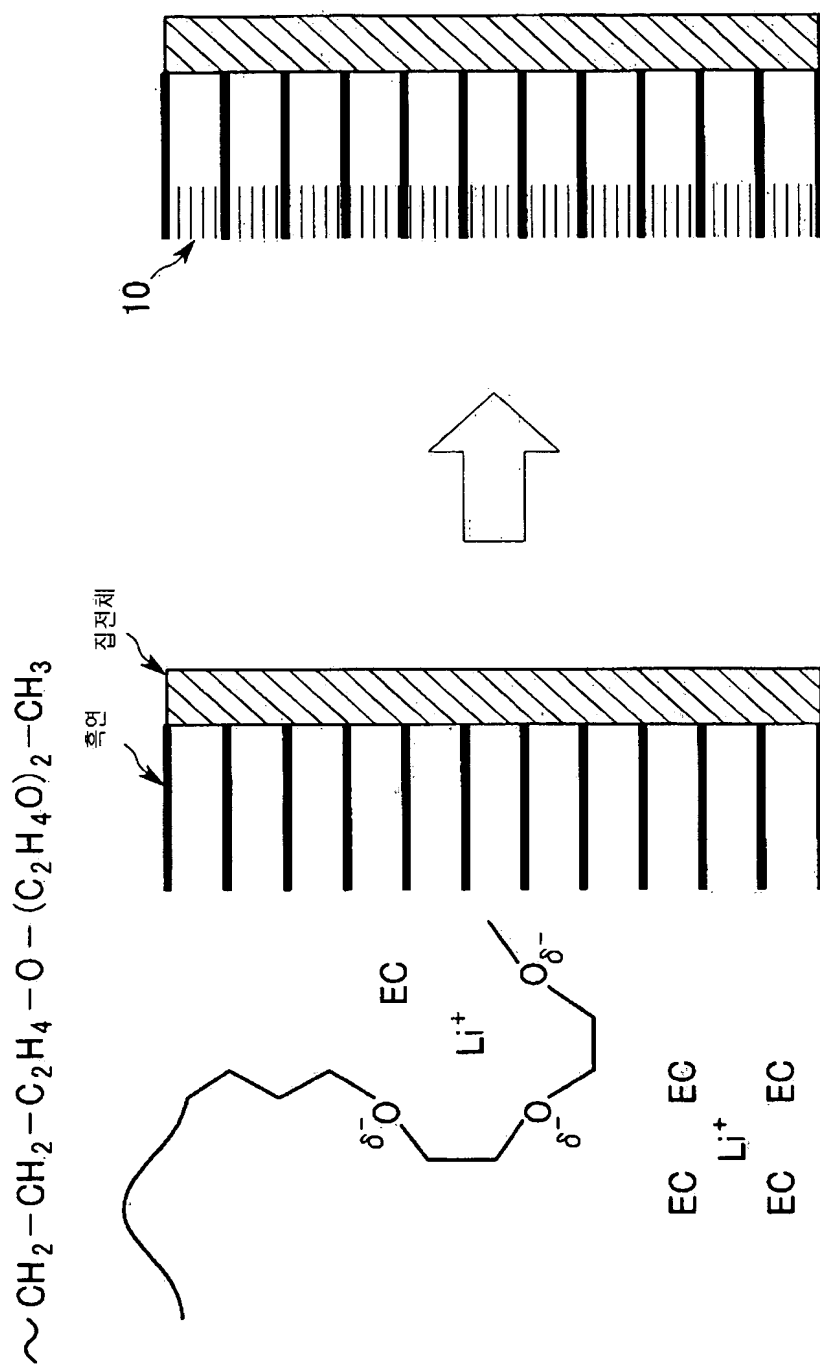




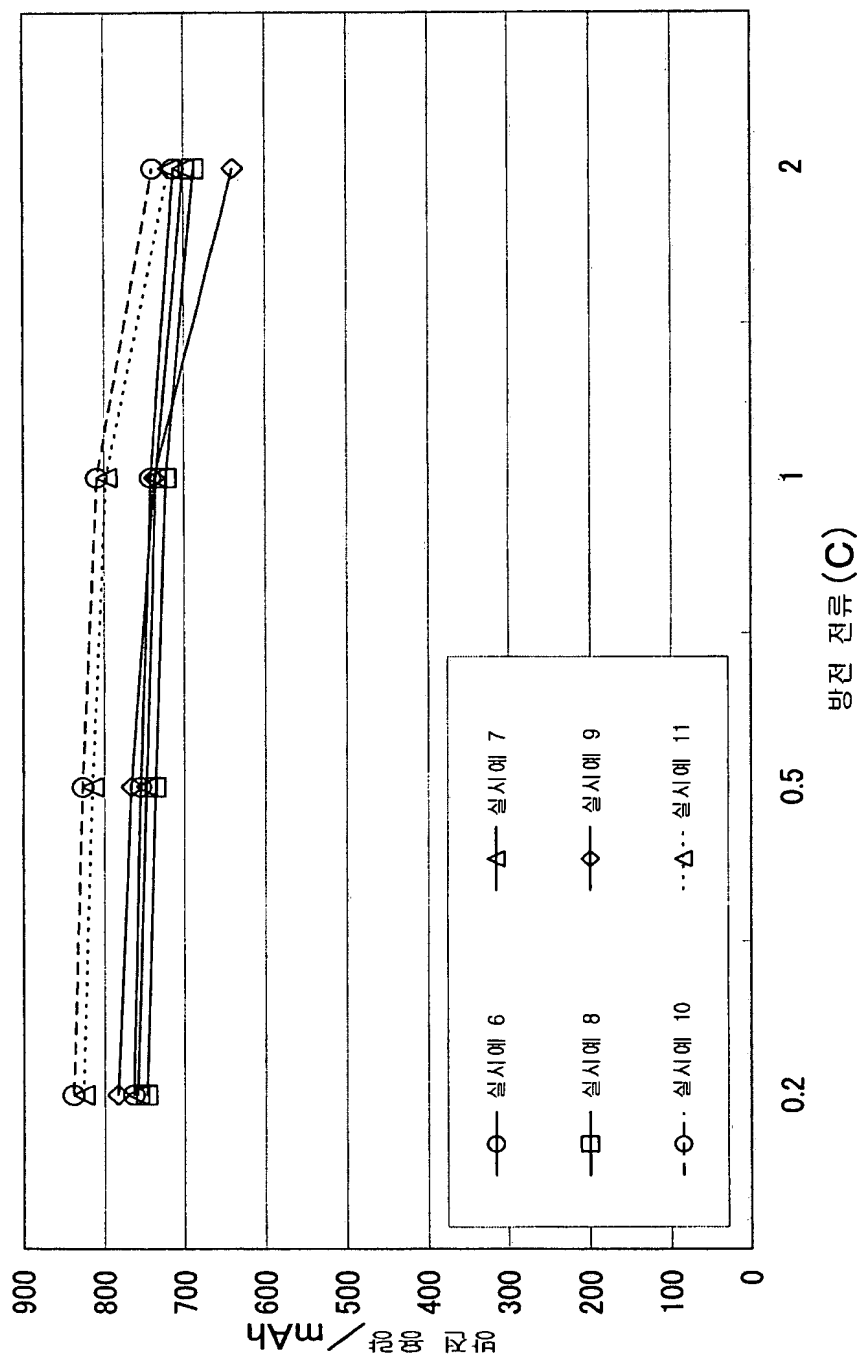
【도 10】



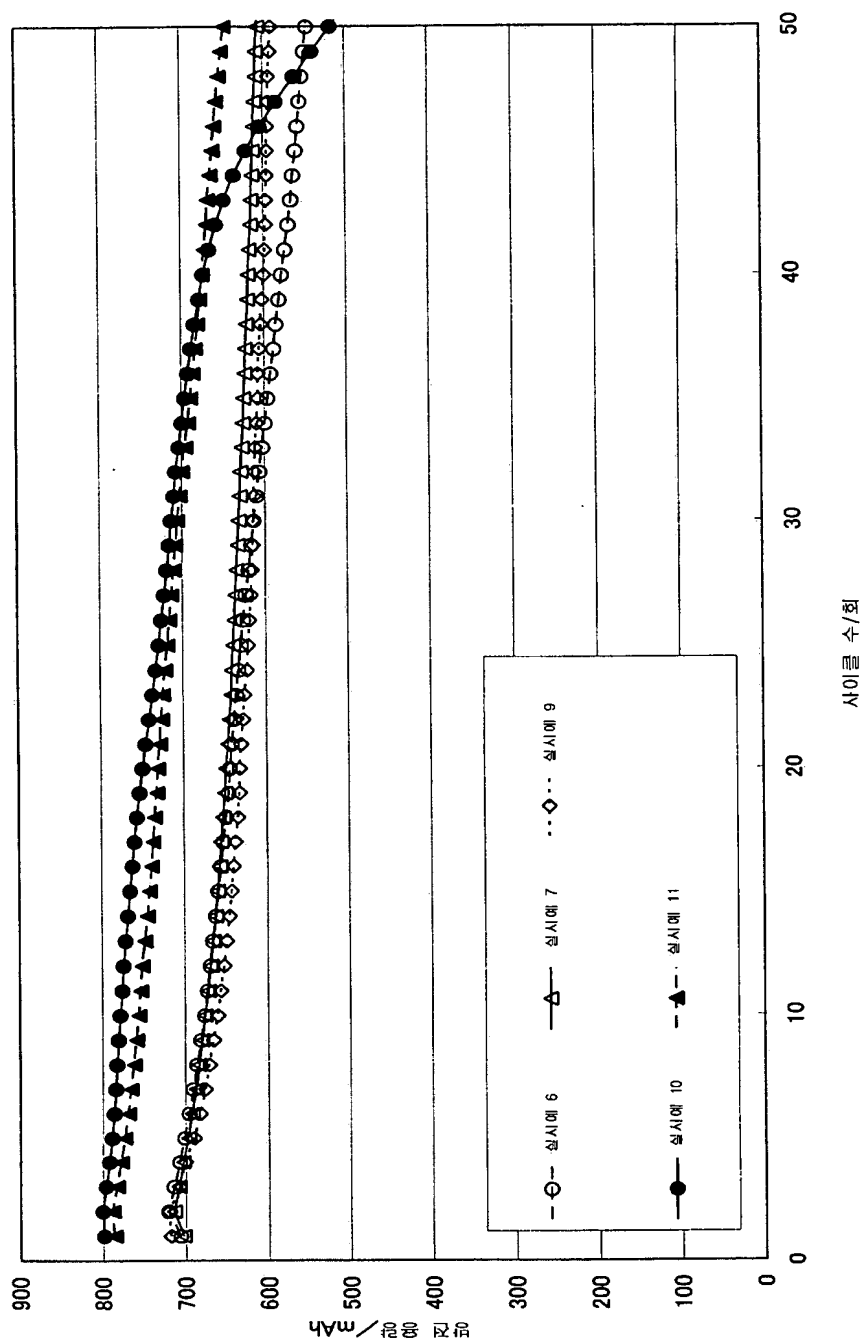
【도 11】



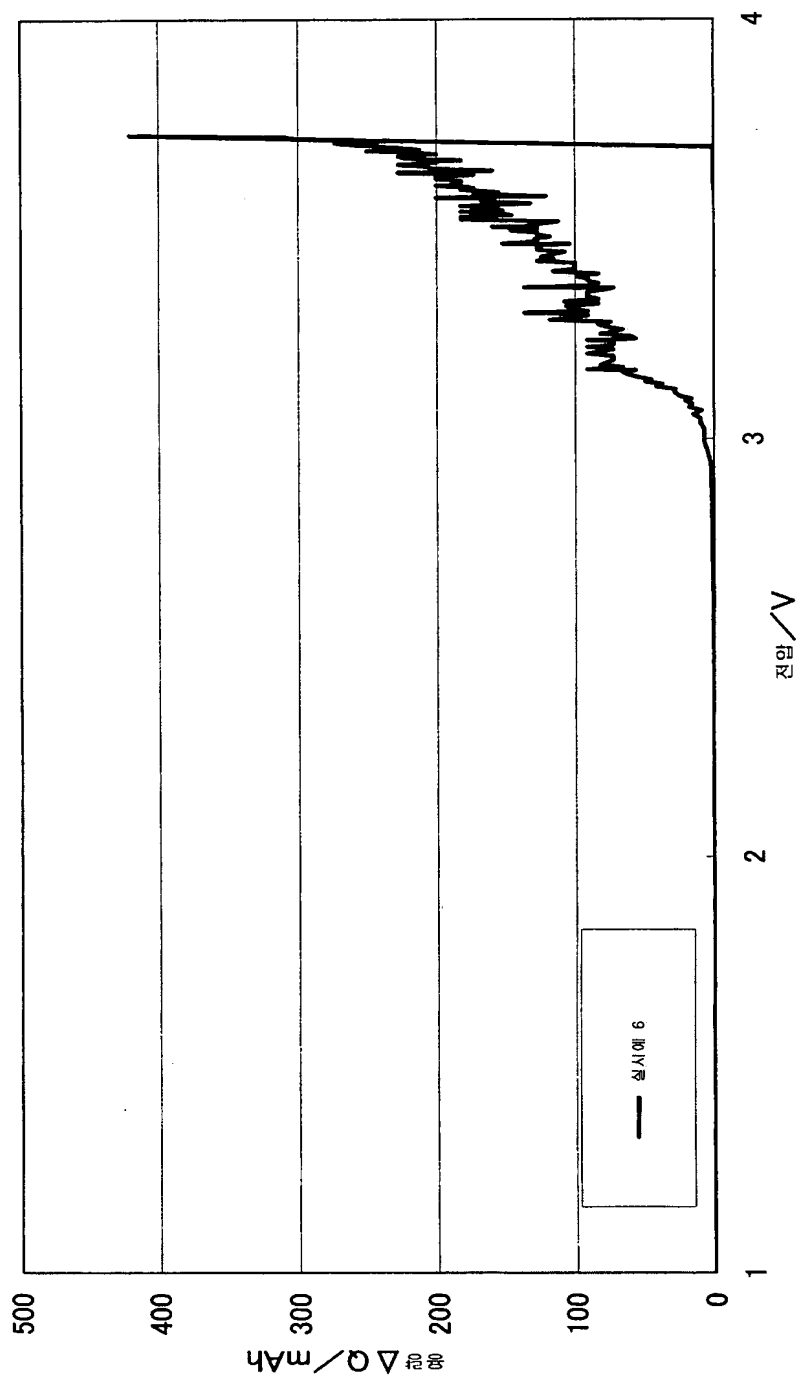
【도 12】



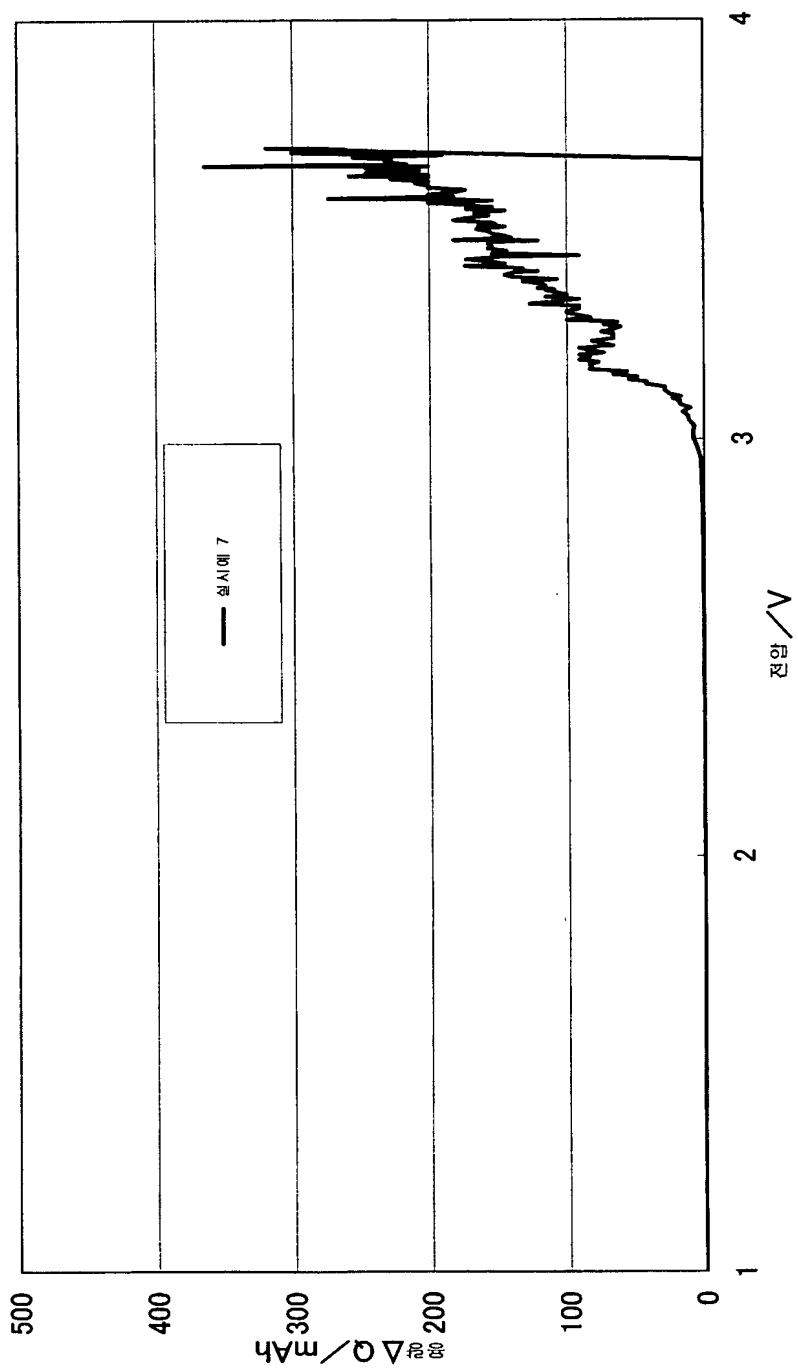
【도 13】



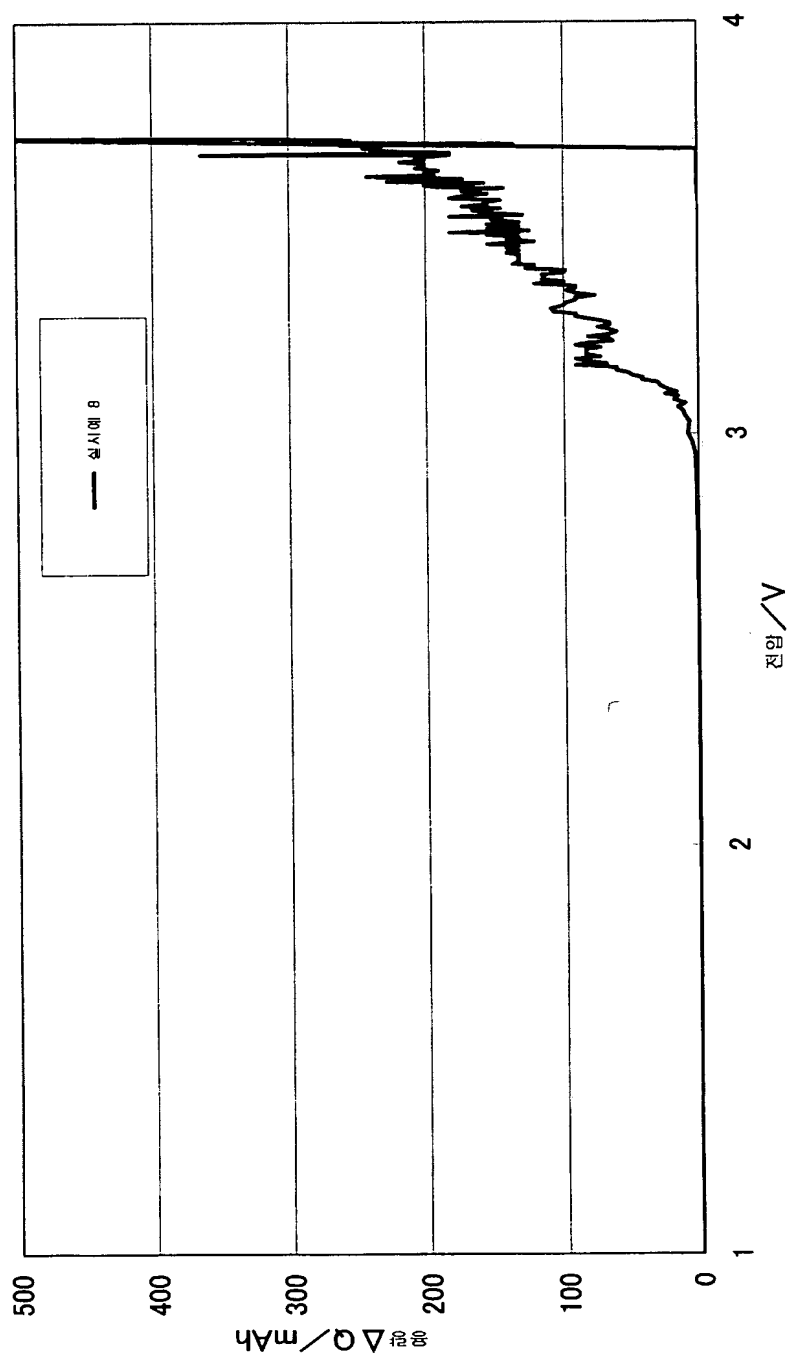
【도 14】



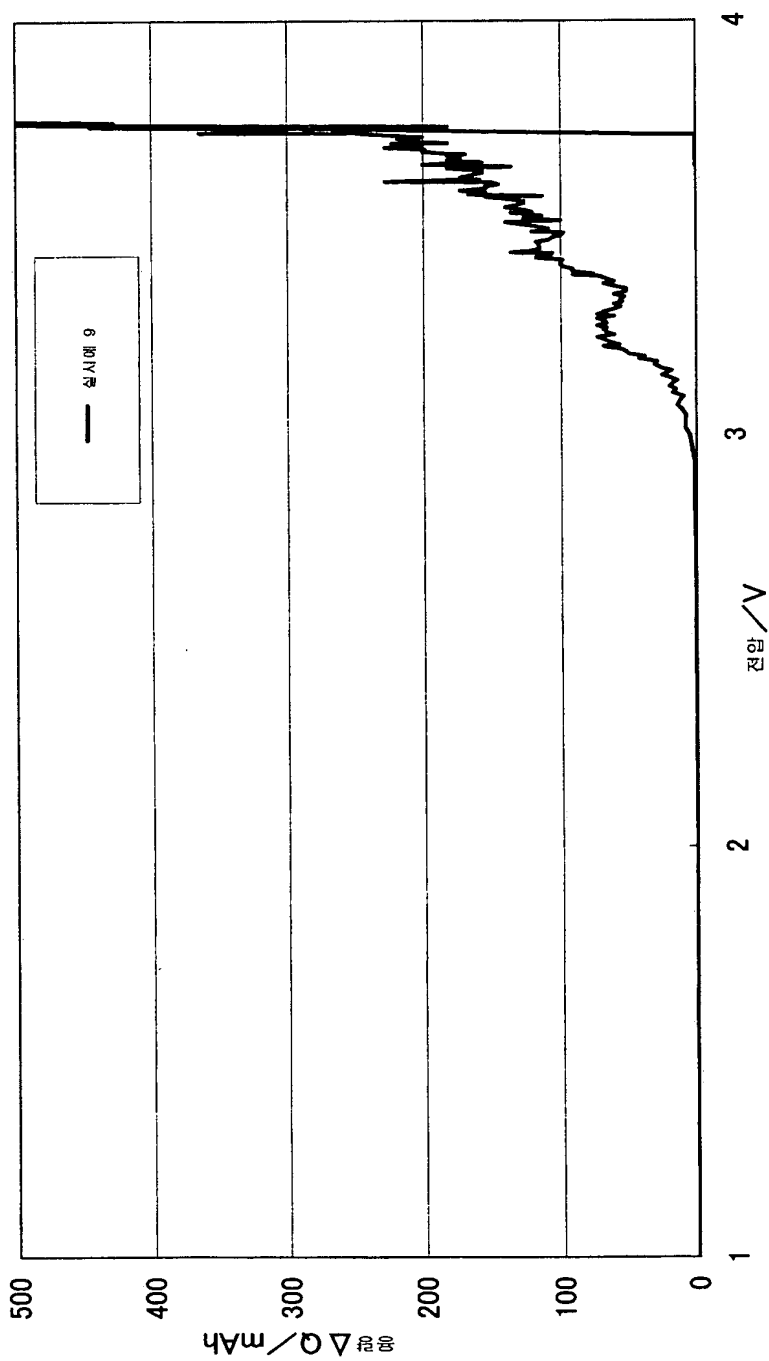
【도 15】



【도 16】



【도 17】



【도 18】

